

ANA ROSA MARTINS DOS ANJOS

**INFLUENCIA DOS RESIDUOS DA MINERAÇÃO DO XISTO NO  
CRESCIMENTO E NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA AVEIA PRETA  
(*Avena strigosa* Schreber, var. Flâm nova), CULTIVADA  
EM VASO, COM ÊNFASE EM METAIS PESADOS**

Dissertação apresentada ao Curso de  
Pós-Graduação em Agronomia, Área de  
Concentração Ciência do Solo do Setor  
de Ciências Agrárias da Universidade  
Federal do Paraná, como requisito  
parcial à obtenção do grau de Mestre.

CURITIBA  
1993



P A R E C E R

Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pela candidata ANA ROSA MARTINS DOS ANJOS, com o título: "INFLUÊNCIA DOS RESÍDUOS DA MINERAÇÃO DO XISTO NO CRESCIMENTO E NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA AVEIA PRETA (Avena strigosa Schreber, var. Flãm nova), CULTIVADA EM VASO, COM ÊNFASE EM METAIS PESADOS", para obtenção do grau de Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo" do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haver analisado o referido trabalho e arguido a candidata, são de Parecer pela "APROVAÇÃO" da Dissertação, com o conceito "A" completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo".

Secretaria do Curso de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", em Curitiba, 11 de outubro de 1993.

Prof. Dr. Carlos Bruno Reissmann, Presidente.

Prof. Dr. Winfried Erich Hubert Blum, Iº Examinador.

Engº Agrº Dr. Antonio Francisco Jurado Bellote, IIº Examinador.



Aos meus pais pela formação,  
pelo exemplo que me  
ofereceram, pelo incentivo e  
compreensão em todo decorrer  
dos estudos.

DEDICO.

## AGRADECIMENTOS

Ao curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração Ciência do Solo, da Universidade Federal do Paraná e ao Institut für Bodenforschung und Baugeologie, da Universität für Bodenkultur, pela acolhida e contribuição à formação científica.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e österreichischer Auslandsstudentendienst, pela bolsa de estudo concedida.

A Empresa Petrobrás SIX, pelo envio dos materiais de substrato do experimento, oriundos da área de mineração do xisto de São Mateus do Sul-Pr, para Viena.

Ao Professor Dr. Carlos Bruno Reissmann, pela amizade, confiança, incentivo e valorosa orientação.

Ao Professor Dipl. Ing. Dr. W. E. H. Blum, entusiasta dos trabalhos desenvolvidos, pela amizade e especial orientação.

Aos Dipl. Ing. Axel Mentler e Dipl. Ing. Michael Pfeffer, pelo apoio diário dado à concretização prática do presente trabalho.

A Professora Dr<sup>a</sup>. Beatriz Monte Serrat Prevedello, pela amizade e co-orientação.

Ao Professor Henrique Soares Koeller, pela co-

orientação segura e precisa na avaliação estatística.

Ao Estatístico da EMBRAPA/CNPQ. Osmir José Lavoranti, pelo processamento estatístico dos dados.

Ao Ing. Ewald Brauner, pela orientação na área de informática.

Aos colegas vienenses do laboratório, pelo agradável ambiente de trabalho que proporcionaram.

As bibliotecárias Lílíana Luisa Pizzolato e Doroti Maria de Lourdes Andrade, pela orientação no referencial bibliográfico.

Aos companheiros de curso, pela amizade e incentivo.

Aos professores do Departamento de Solos, pela amizade e confiança.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

Ana Rosa Martins dos Anjos, filha de Jayme Rodrigues dos Anjos e Lúcia Martins dos Anjos, nasceu em Valença - RJ em 17 de novembro de 1965.

Em agosto de 1988 colou grau, como Engenheira Agrônoma, na Universidade Federal do Paraná.

Entre fevereiro de 1990 e dezembro de 1990 estagiou no Institut für Bodenforschung und Baugéologie, Abteilung: Bodenkunde der Universität für Bodenkultur Wien, em Viena, Áustria, com o projeto de pesquisa Caracterização física, química, mineralógica e biológica de solo, marça calcárea, xisto natural e retortado da Usina de Xisto de São Mateus do Sul, Pr, Brasil.

Em março de 1991 iniciou o curso de Mestrado em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo, pela Universidade Federal do Paraná.

## SUMARIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1 O XISTO, SUA SITUAÇÃO, DISTRIBUIÇÃO, POSSIBILIDADES DE INDUSTRIALIZAÇÃO E DE REABILITAÇÃO DO SOLO DEGRADADO.....	5
2.2 RESÍDUOS DA MINERAÇÃO DO XISTO.....	12
2.2.1 Efeito dos resíduos da mineração sobre o meio ambiente.....	14
2.3 METAIS PESADOS - CONCEITUAÇÃO.....	18
2.3.1 Comportamento dos metais pesados.....	19
2.3.1.1 No solo.....	19
2.3.1.2 Na planta.....	29
2.4 AVEIA.....	44
2.4.1 Comportamento da aveia frente a alterações químicas realizadas no solo.....	46
2.4.2 Comportamento e níveis de tolerância da aveia em relação aos metais pesados.....	49
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	66

3.1 COLETA DO MATERIAL.....	66
3.2 ANÁLISE QUÍMICA DA UNIDADE DE SOLO CLASSIFICADO COMO LATOSSOLO VERMELHO ESCURO ALICO.....	67
3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	67
3.4 AVALIAÇÕES EFETUADAS.....	68
3.4.1 Determinação da umidade dos materiais.....	68
3.4.2 Análise mineralógica.....	69
3.4.3 Análise física.....	69
3.4.4 Análises químicas.....	70
3.4.5 Avaliação biológica.....	72
3.4.5.1 Instalação, tratamentos, delineamento experimental, condução do experimento....	72
3.4.5.2 Coleta do vegetal, preparo das amostras e avaliações realizadas.....	75
3.4.6 Determinação do pH do substrato após cultivo.....	76
3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	76
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	80
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS QUE CONSTITUIRAM O SUBSTRATO.....	80
4.1.1 Caracterização mineralógica.....	81
4.1.2 Caracterização física.....	82
4.1.3 Caracterização química.....	83
4.2 AVALIAÇÃO DO ESTADO NUTRICIONAL.....	91
4.2.1 Altura.....	92



4.2.2 Massa seca.....	93
4.2.3 Cádmio.....	95
4.2.4 Chumbo.....	98
4.2.5 Cobalto.....	101
4.2.6 Cobre.....	103
4.2.7 Cromo.....	105
4.2.8 Ferro.....	107
4.2.9 Manganês.....	110
4.2.10 Molibdênio.....	115
4.2.11 Níquel.....	121
4.2.12 Zinco.....	123
4.3 CORRELAÇÕES E REGRESSÕES.....	127
5 CONCLUSÕES.....	134
6 RECOMENDAÇÕES.....	138
ANEXOS.....	139
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	152

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA		PAGINA
1	DISPOSIÇÃO DO EXPERIMENTO NA CASA DE DE VEGETAÇÃO DO INSTITUT FÜR PFLANZENBAU DA UNIVERSITÄT FÜR BODENKULTUR, EM VIENA, NA ÁUSTRIA.....	78
2	DESENVOLVIMENTO DA CULTURA DE AVEIA PRETA, VAR. FLAM NOVA 47 DIAS APOS A SEMEADURA.....	79
3	VALORES DE CARBONOS TOTAL, ORGANICO, INORGANICO, CARBONATO E MATÉRIA ORGANICA REFERENTES AOS MATERIAIS DE SOLO E DOS RESÍDUOS DA MINERAÇÃO.....	86
4	EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUÇÕES DE REGA NA ALTURA DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.....	93
5	EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUÇÕES DE REGA NA MASSA SECA DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.....	95
6	EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUÇÕES DE REGA NO TEOR DE CÁDMIO FOLIAR DAS	

FIGURA		PAGINA
	PLANTAS DE AVEIA PRETA.....	96
7	EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUÇÕES DE REGA NO TEOR DE CHUMBO FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.....	99
8	EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUÇÕES DE REGA NO TEOR DE COBALTO FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.....	102
9	EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUÇÕES DE REGA NO TEOR DE COBRE FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.....	104
10	EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUÇÕES DE REGA NO TEOR DE CROMO FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.....	106
11	EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUÇÕES DE REGA NO TEOR DE FERRO FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.....	108
12	EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUÇÕES DE REGA NO TEOR DE MANGANES FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.....	111
13	EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUÇÕES DE REGA NO TEOR DE MOLIBDENIO FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.....	117

FIGURA		PAGINA
14	EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUÇÕES DE REGA NO TEOR DE NIQUEL FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.....	122
15	EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUÇÕES DE REGA NO TEOR DE ZINCO FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.....	125
16	MODELO MULTIPLICATIVO DE REGRESSAO AJUSTADO PARA AS VARIÁVEIS ALTURA (Y) E MANGANES FOLIAR (X).....	131
17	MODELO LINEAR DE REGRESSAO AJUSTADO PARA AS VARIÁVEIS MASSA SECA (Y) E MANGANES FOLIAR (X).....	133

## LISTA DE TABELAS

TABELA		PAGINA
1	TEORES DE ELEMENTOS TRAÇOS REFERENTES AO FOLHELHO PIROBETUMINOSO DE SÃO MATEUS DO SUL.....	7
2	CONTEUDO DE ALGUNS ELEMENTOS NA LITOSFERA E NOS SOLOS.....	21
3	POSSIVEIS MECANISMOS DE TOLERANCIA AO METAL.....	34
4	CO-TOLERANCIAS AO METAL PESADO DESCRITAS EM PLANTAS SUPERIORES.....	35
5	FUNÇÕES DOS METAIS PESADOS.....	36
6	CONCENTRAÇÕES APROXIMADAS DOS METAIS PESADOS EM TECIDO FOLIAR MADURO, GENERALIZADAS PARA DIVERSAS ESPÉCIES E EXPRESSAS EM PPM DE MASSA SECA.....	40
7	INTERVALO MÉDIO DAS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS PESADOS NAS GRAMINEAS, NO ESTADIO DE CRESCIMENTO IMATURO. VALORES EXPRESSOS EM PPM DE MASSA SECA.....	41

TABELA		PAGINA
8	NIVEIS MAXIMOS TOLERAVEIS DE METAIS PESADOS NA DIETA DOS ANIMAIS.....	43
9	CONTEUDO MINERAL DO TECIDO DA PLANTA DE AVEIA E pH DO SOLO.....	47
10	RESULTADO DA ANALISE FOLIAR DA AVEIA PRETA, NO PRIMEIRO, SEGUNDO E TERCEIRO CORTES, REFERENTES AOS TRATAMENTOS CORRIGIDOS.....	48
11	TEOR DE NIQUEL DAS FOLHAS DE AVEIA.....	50
12	PRODUÇÃO, CONCENTRAÇÃO DE MANGANES E SINTOMAS DE DEFICIENCIA EM PLANTAS DE QUE CRESCEM SOBRE SOLOS, COM E SEM ADIÇÃO DE MANGANES.....	63
13	COMPOSIÇÃO MINERALOGICA QUALITATIVA DOS HORIZONTES A E B DA UNIDADE LATOSSOLO VERMELHO ESCURO ALICO.....	82
14	COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA, EM PORCENTAGEM DE PESO, NA UNIDADE LATOSSOLO VERMELHO ESCURO ALICO.....	83
15	VALORES DE pH EM H <sub>2</sub> O E EM CaCl <sub>2</sub> 0,01 M, DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA, DE ENXOFRE TOTAL E DE NITROGENIO TOTAL	

	CORRESPONDENTES AOS MATERIAIS DE SOLO E DOS RESIDUOS DA MINERAÇÃO.....	84
16	TEORES DE METAIS PESADOS OCORRENTES NOS MATERIAIS DE SOLO E DOS RESIDUOS DA MINERAÇÃO.....	88
17	VALORES DE pH EM H <sub>2</sub> O E EM CaCl <sub>2</sub> 0,01 M DOS 4 SUBSTRATOS DISTINTOS, ANTES DA SEMEADURA DA AVEIA PRETA, VAR. FLAM NOVA.....	90
18	DETERMINAÇÃO DO VALOR DE pH EM H <sub>2</sub> O EM CaCl <sub>2</sub> 0,01 M PARA CADA SUBSTRATO, SUBMETIDO A 2 SOLUÇÕES DE REGA, APOS O DESENVOLVIMENTO DA CULTURA DE AVEIA PRETA, VAR. FLAM NOVA.....	90
19	RELAÇÃO Fe/Mn NA MATÉRIA SECA FOLIAR DA AVEIA PRETA, VAR. FLAM NOVA.....	114
20	RELAÇÃO Cu/Mo NA MATÉRIA SECA FOLIAR DA AVEIA PRETA, VAR. FLAM NOVA.....	120
21	COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE METAIS PESADOS OCORRENTES NA MATÉRIA SECA FOLIAR E ENTRE ESTES COM A ALTURA E A MASSA SECA.....	128

## RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência dos resíduos oriundos da mineração do folhelho pirobetuminoso (xisto) da formação Irati em São Mateus do Sul, PR, no desenvolvimento e na composição química da aveia preta (*Avena strigosa* Schreber, var. Fläm nova), bem como a influência de se regar as plantas com água deionizada ou com solução nutritiva. O experimento foi instalado em casa de vegetação, sendo montado em delineamento de blocos ao acaso, com tratamento fatorial 4X2, ou seja, 4 substratos distintos, 2 soluções de rega (água deionizada e solução nutritiva), em 4 repetições. Os materiais utilizados para a constituição dos substratos foram horizontes A e B do Latossolo Vermelho Escuro Alíco, finos de xisto no estado natural e macerado e xisto retortado, sendo obtidos os seguintes substratos: S1) 100% solo, controle; S2) 50% solo + 50% finos de xisto macerado; S3) 50% solo + 50% finos de xisto natural e S4) 50% solo + 50% xisto retortado. O pH destes substratos foi corrigido com  $\text{CaCO}_3$  p. a. Decorridos 7 dias de incubação semeou-se a aveia preta. O experimento foi conduzido durante 47 dias com regas diárias de água deionizada e de solução nutritiva. Após este período determinou-se a altura média, a massa seca foliar e também realizou-se digestão total da parte aérea foliar, com extração em  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HClO}_4$  (5:1). Posteriormente determinou-se quantitativamente por espectrometria de emissão de plasma os seguintes elementos: Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn. Os resultados obtidos permitem concluir que, em todos os tratamentos, os teores foliares dos elementos analisados excederam aos teores observados em gramíneas oriundas de regiões não contaminadas, com exceção dos teores foliares de Fe e Zn, este último só excedeu quando as plantas foram regadas com solução nutritiva e desenvolvidas no substrato S4. As plantas regadas com solução nutritiva apresentaram maior desenvolvimento e produção de massa seca. Os finos de xisto macerado contribuíram para que as plantas apresentassem maior desenvolvimento, produção de massa seca e maior teor foliar de Mn, este último somente quando regadas com solução nutritiva. O xisto retortado contribuiu para que as plantas apresentassem maiores teores foliares de Fe, Zn e Mo, sendo os maiores teores foliares de Mo observados somente nas plantas regadas com água deionizada. De todos os tratamentos estudados somente



os teores foliares de Mn e Cr atingiram níveis capazes de causar toxidez às plantas, porém os teores tóxicos de Cr dependeram do substrato de desenvolvimento e das regas administradas. Quanto a toxidez aos animais, verificou-se que somente os teores foliares de Cd, Mo e Mn seriam capazes de causar sintomas de toxidez aos mesmos, entretanto somente as plantas regadas com solução nutritiva e desenvolvidas nos substratos S2 e S3 apresentaram teores foliares de manganês que poderiam ser tóxicos aos animais.

## ABSTRACT

The present work has the aim to evaluate the influence of the residuum originated from the mining of the piro-betuminosus shales (oil shale) in the Irati formation in São Mateus do Sul, PR, in the development and chemical composition of black oats (*Avena strigosa* Schreber, var. Fläm nova), as well as the influence of watering the plants with deionized water or nutritive solution. The experiment was installed in a green house, being completely randomized blocks, following the factorial statistical design  $4 \times 2$ , i.e., 4 different substracts, 2 water solutions ( deionized water and nutritive solution ), with 4 repetitions. The substract used were horizons A and B from Alic Dark Red Latossolo, natural and smashed oil shale, and the retorted oil shale, which turned out in the following substracts: S1) 100% soil, control; S2) 50% soil + 50% smashed oil shale; S3) 50% soil + 50% natural oil shale; S4) 50% soil + 50% e retorted oil shale. The pH of these substracts are corrected with  $\text{CaCO}_3$  for analisys. Elapsed 7 days of incubation, the black oats seeds were sowed. The experiment was undertaken during 47 days with dairy irrigation of deionized water and nutritive solution. After this period it was determined average height, dried mass from the leaves and also the total digestion of the leaves, with extraction of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HClO}_4$  (5:1). Afterwards, it was determined quantitatively by spectomethry of plasma emissions the following elements: Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, e Zn. The results obtained allow us to conclude that, in all the treatments, the amount of elements in the leaves analised were over the ones observed in gramineaes originated from regions not contaminated, with the exception for the amount of Fe and Zn. The Zn only exceeded when the plants were irrigated with nutritive solution and grown on the S4 substract. The plants irrigated with nutritive solution presented better development, higher production of dried mass. The smashed oil shale contributed for the plants to present higher development, production of dried mass and higher amount of Mn. The Mn only when irrigated with nutritive solution. The retorted oil shale contributed for the plants to present higher amounts of Fe, Zn and Mo in the leaves, being the higher amounts of Mo only found in the plants irrigated with deionized water. From all the treatments studied, only the amount of Mn and Cr reached levels that could cause toxicity

to the plants. However, the toxic amounts of Cr were dependent of the substract and irrigations. Concerning the toxicity the animals, it was observed that only the amount of Cd, Mo and Mn could be able to cause sintoms of toxicity to them. Nevertheless, only the plants irrigated with nutritive solutions and grown on S2 and S3 substracts presented amounts of Mn that could be toxic to the animals.

## 1 INTRODUÇÃO

Nos anos 70, a crise energética provocada pela falta de petróleo, em todo mundo, fez com que o Brasil buscasse novas fontes alternativas de energia, que poderiam vir a substituir ou complementar o uso do petróleo. Dentre estas fontes, devido a crise já existente e a sua abundância no território brasileiro, surgiu em meados de 1972, em São Mateus do Sul, pesquisas mais intensas sobre o xisto, na tentativa de comprovar sua operacionabilidade em escala comercial, levantar dados básicos para o projeto de Usinas Industriais e desenvolver tecnologia de proteção ambiental (ENCONTRO TÉCNICO SOBRE REABILITAÇÃO DE ÁREA MINERADA DE XISTO, 1988, f. 1).

O Brasil possui a segunda maior reserva de xisto conhecida do mundo. Pesquisas geológicas realizadas pela PETROBRAS identificaram oito jazidas de xisto, que somam uma reserva de 2,8 bilhões de barris de óleo, 102 bilhões de m<sup>3</sup> de gás combustível, 37 milhões de toneladas de GLP e 70 milhões de toneladas de enxofre (PETROBRAS, 1989).

Dentro dessa reserva há ocorrências de xisto com diferentes idades geológicas em quase todos os Estados (NEIVA, 1987, p. 106). Entretanto, das ocorrências de xisto do Brasil, a Formação Irati é a que apresenta as

condições mais favoráveis ao aproveitamento econômico dos seus recursos em óleo, por isso a intensificação dos trabalhos da PETROBRAS, principalmente na jazida de São Mateus do Sul, no Estado do Paraná (NEIVA, 1987, p. 107).

Essa necessidade de aproveitar economicamente o xisto, não apagou a preocupação da PETROBRAS com a proteção do meio ambiente. Entende-se isto, porque desde o princípio houve interesse na reabilitação das áreas mineradas. Mas recentemente, com a entrada do Módulo Industrial em janeiro/92, o avanço da frente de lavra, em São Mateus do Sul, passou a ser de 3 ha por mês, impondo o mesmo avanço na reabilitação das áreas (ALEGRE, 1992, p. 3).

A metodologia empregada na reabilitação da área minerada consiste na devolução do xisto, após a retortagem, às cavas de mineração, sendo recoberto com argila (ENCONTRO TÉCNICO SOBRE REABILITAÇÃO DE ÁREA MINERADA DE XISTO, 1988, f. 6) e uma camada de cerca de dois metros de solo original (NEIVA, 1987, p. 135). Após o solo ter sido recomposto há a revegetação, utilizando espécies exóticas e nativas da região (NEIVA, 1987, p. 135). Também tem sido utilizadas diversas espécies forrageiras, por serem plantas rústicas, que se adaptam a condições adversas, apresentando um crescimento rápido, por protegerem o solo de agentes desagregadores e ao mesmo tempo incorporarem rico material orgânico. Além de fornecerem

uma opção de rentabilidade a exploração agropecuária, instalada pela empresa (FORRAGEIRAS, 1992, p. 60).

Um dos principais problemas ambientais que ocorre com o processamento do xisto é a produção de quantidades maciças de xisto retornado de alta alcalinidade, pois este resíduo com o tempo é capaz de liberar elementos tóxicos dentro do meio ambiente, poluindo o solo, a água de superfície e até o ar atmosférico (REDDY e LINDSAY, 1986, p. 1). Segundo PATTERSON et al. (1988, p. 532), os elementos traços no xisto são parcialmente mobilizados durante a retortagem, podendo ocorrer agentes catalíticos tóxicos na refinagem do óleo, que podem causar problemas de poluição ambiental durante o processamento e disposição dos resíduos. Como o xisto retornado apresenta altos teores de sais, a revegetação direta sobre este material é difícil, sendo necessário lixiviá-lo periodicamente ou submetê-lo a correções, a fim de que estes sais possam ser efetivamente retidos (DAVIS, 1978, p. 616). STARK e REDENTE (1986, p. 282), além de constatarem sais solúveis nas pilhas dispostas de xisto retornado, constataram a presença de elementos traços. Estudos de absorção por KILKELLY e LINDSAY (1982, p. 426), sugerem que altos níveis de boro e molibdênio podem ser potencialmente perigosos na revegetação do xisto retornado. Estudando as altas concentrações de elementos traços nas plantas que crescem sobre as

pilhas de disposição de xisto retornado, STARK e REDENTE (1990, p. 495) verificaram que o molibdênio estava em níveis suficientemente altos, sendo capaz de causar molibdenose nos ruminantes.

Nas regiões de exploração do xisto, a preocupação com a recuperação das áreas mineradas visando restabelecer o equilíbrio ecológico e a reabilitação para a agricultura e reflorestamento faz-se necessário, visto que a provável ocorrência de metais pesados limitaria o melhor desenvolvimento das plantas, bem com afetaria o homem e os animais, quando destas plantas se nutrissem.

Logo o estudo desta provável ocorrência de metais pesados através da implantação de uma cultura, no caso a aveia preta, representa um parâmetro para identificar as eventuais alterações no desenvolvimento, na composição química da vegetação que cresce no substrato resultante da mineração do xisto e na qualidade desta como alimento aos animais.

O presente trabalho teve por objetivo analisar os teores de metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn) nos tecidos foliares das plantas de aveia preta, regadas tanto com água deionizada quanto com solução nutritiva, cultivadas em vaso contendo substratos elaborados com os resíduos da mineração do xisto de São Mateus do Sul, PR., quantificar os teores destes metais pesados nos tecidos foliares destas plantas, bem como interpretar nutricionalmente as informações obtidas com tal análise e quantificação.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 O XISTO, SUA SITUAÇÃO, DISTRIBUIÇÃO, POSSIBILIDADES DE INDUSTRIALIZAÇÃO E DE REABILITAÇÃO DO SOLO DEGRADADO

O xisto é uma rocha sedimentar de textura fina que contém um material orgânico denominado querogênio, este sob aquecimento produz óleo. O querogênio origina-se de restos de vegetais e animais acumulados no fundo de grandes corpos d'água estagnada, onde encontra-se misturado com argila e areia. Esta mistura no processo de formação é comprimida numa marga sob temperatura e pressão insuficientes para convertê-lo em óleo (DAVIS, 1978, p. 609).

Os maiores depósitos de óleo de xisto estão localizados nos Estados Unidos da América do Norte, sendo o da Formação Green River no Colorado, Utah e Wyoming o mais conhecido (DAVIS, 1978, p. 609). No entanto, somente no Brasil, na Estônia e na China (Manchúria) encontram-se em atividade unidades para o aproveitamento dos recursos de xisto, para a produção de óleo ou produção de energia através de termoelétricas (NEIVA, 1987, p. 105).

O Brasil apresenta a segunda maior reserva de



folhelho pirobetuminoso (xisto) do mundo, sendo que os depósitos da Formação Irati constituem-se na maior reserva brasileira de combustíveis e produtos sulfurosos (PRIEN, 1971, p. 34; BIGARELLA, 1971, p. 70).

No Paraná ocorre duas camadas distintas de folhelhos pirobetuminosos separadas por camadas de folhelhos não betuminosos e camadas ou lentes de rocha calcária. Tais folhelhos caracterizam-se por apresentarem, do norte para o sul, um aumento de espessura em detrimento das rochas calcárias. Em São Mateus do Sul, as camadas superior e inferior de folhelho pirobetuminoso possuem respectivamente 6,5 e 3,2 m de espessura (BIGARELLA, 1971, p. 20, 24).

A composição mineralógica dos folhelhos pirobetuminosos é a seguinte:

a) - Minerais de argila.....	48 -	56%
Quartzo.....	0,5 -	8%
Feldspato.....	0,5 -	2,5%
Micas, clorita.....	2,5 -	10%
b) - Matéria orgânica.....	14 -	28%
c) - Pirita.....	3 -	10%
Calcita, dolomita.....	34 -	16%
Silex, calcedônia.....	12 -	5%

FONTE: Relatórios da PETROBRAS, citado por  
BIGARELLA (1971, p. 30).

Do ponto de vista químico, os folhelhos

pirobetuminosos apresentam aproximadamente a seguinte composição:

Sílica ( $\text{SiO}_2$ ).....	40 - 55%
Oxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).....	0,5%
Oxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).....	2 - 3%
Oxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	9 - 16%
Anidrido fosfórico ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ).....	0,2%
Oxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ).....	1 - 2%
Oxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ).....	1 - 2%
Oxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ).....	2 - 13%
Oxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ).....	1 - 9%
Perda ao fogo.....	15 - 20%

FONTE: BIGARELLA (1971, p. 31)

Os teores de elementos traços em ppm relativos às amostras de folhelho pirobetuminoso de São Mateus do Sul, encontram-se na Tabela 1 e referem-se à média das análises realizadas por C.V. DUTRA.

TABELA 1 - TEORES DE ELEMENTOS TRAÇOS REFERENTES AO FOLHELHO PIROBETUMINOSO DE SÃO MATEUS DO SUL.

Elemento	teor (ppm)	Elemento	teor (ppm)
Ba	290,0	Ni	26,9
Co	19,2	Pb	34,8
Cr	44,4	Sn	9,2
Cu	62,4	So	9,8
Ga	18,4	Sr	300,5
La	58,0	V	69,6
Mo	7,6	Zr	173,1
Nb	7,0	Y	37,6

FONTE: BIGARELLA (1971, p. 34).

Feitas estas considerações, observa-se que o principal problema, que limita o desenvolvimento da indústria de xisto, é a disposição do xisto retornado no meio ambiente, de modo a não afetá-lo ecologicamente (GRATT, 1985, p. 318; STARK e REDENTE, 1990, p. 495). A alta acalinidade deste resíduo, valores de pH ao redor de 12, é um dos fatores que impedem severamente os esforços diretos de revegetação (REDDY e LINDSAY, 1987, p. 168). Todavia, com a utilização de procedimentos adequados, muitas das áreas degradadas e de disposição de resíduos podem ser reabilitadas (GRATT, 1985, p. 318). BURDICK (1974, p. 6), menciona a possibilidade do xisto retornado manter uma variedade de plantas, desde que seja lixiviado, **mulched**, adubado e irrigado.

McKELL<sup>1</sup> (1976), citado por DAVIS (1978, p. 617), propõe três métodos para a reabilitação do solo degradado pela mineração. Um deles é espalhar o solo de superfície diretamente sobre as pilhas xisto retornado. Outro, é colocar uma camada de sobrecarga de cascalho sobre o xisto e uma camada de solo na superfície. O cascalho visa impedir o movimento de sais do xisto retornado até o solo. O terceiro método é terracear as encostas das pilhas de xisto retornado para coletar a

---

(1) McKELL, C.M. **Achieving effective revegetation of disposed processed oil shale:** a program emphasizing natural methods in an arid environment. Logan : Agric. Exp. Stn., Utah State University, 1976. 17 p. (Land Rehab. Ser.; n. 1). citado por DAVIS, G. Oil shale. In: RECLAMATION of drastically disturbed lands. Madison : American Society of Agronomy, 1978. p. 617.

água em trincheiras que serão preenchidas com solo de superfície.

De acordo com DAVIS (1978, p. 616, 617), a vegetação pode ser estabelecida diretamente sobre o xisto retortado, entretanto a colocação de solo superficial sobre as pilhas de xisto retortado permitem o estabelecimento mais rápido da vegetação. REDENTE et al. (1982, p. 109), depositaram xisto retortado em covas escavadas e cobriram-no com 0-90 cm de solo de superfície e observaram que, devido as adversas propriedades físicas e químicas, o xisto retortado de Paraho era um meio impróprio para o crescimento das plantas. Porém em geral, as espécies nativas apresentavam uma performance melhor do que as espécies introduzidas. Os resultados indicaram que o uso do solo de superfície, ou outras coberturas do solo, podem ser parte integrante do plano de recuperação das áreas de mineração de xisto, sem os quais, a erosão causada pelo vento e pela água pode provocar graves contaminações do ar e da água.

REDDY e LINDSAY (1987, p. 168), também registram que os xistos retortados podem ser revegetados com êxito pela lixiviação ou pelo uso de uma cobertura de solo. Porém, a recarbonação dos xistos retortados se apresenta como outro processo de estabelecimento com êxito, porque tal processo abaixa o pH alto e modifica os xistos retortados produzindo um ambiente mais

adequado para o crescimento das plantas.

Diversos estudos têm sido realizados para examinar a absorção de elementos tóxicos pelas plantas que crescem sobre os xistos retortados, com e sem cobertura de solo, e lixiviados (REDDY e LINDSAY, 1987, p. 168). SCHWAB et al. (1983, p. 302), observaram que o conteúdo de molibdênio em dicotiledôneas era muito maior do que nas gramíneas e aumentando a cobertura do solo diminuía o conteúdo de molibdênio. REDDY e LINDSAY (1987, p. 168, 170), estudando a disponibilidade e a absorção de elementos traços, oriundos do xisto retortado recarbonatado, pelas plantas, observaram que o crescimento das plantas era menor sobre o xisto recarbonatado do que no xisto que apresentava uma cobertura de solo, devido a alta salinidade. Os tecidos das plantas, que cresceram sobre o xisto recarbonatado, acumularam menor concentração de arsênio, selênio, bário, cádmio, estrôncio e titânio do que os das que cresceram sobre o xisto retortado Lurgi com uma cobertura de solo. Porém, a absorção de molibdênio e manganês aumentaram com a recarbonação. Diminuindo o pH do xisto retortado Lurgi (de 11,6 para 8,6), pela recarbonação, aumentou a solubilidade do manganês e sua disponibilidade para as plantas. Com este estudo, concluíram que os xistos retortados recarbonatados podem ser diretamente revegetados sem uma cobertura de solo, porém a utilização da lixiviação pode ser vantajosa.

A nível de Brasil, a PETROBRAS desenvolveu metodologias de reabilitação de áreas mineradas de modo a garantir o retorno das florestas nativas ou a utilização para atividades agropecuárias. No processo de recomposição da topografia, todo o xisto retornado retorna da unidade industrial às cavas da mina, juntamente com outros resíduos, de acordo com critérios para disposição estabelecidos, principalmente, de modo a garantir a qualidade das águas do lençol restituído e dos corpos receptores. A reconstituição dos solos é efetuada pela disposição de uma camada de 1,20 m de argila decomposta do capeamento, seguida de cerca de 0,50 m de solo orgânico, ambos provenientes da frente de lavra, procurando restabelecer o perfil de solos anteriores a mineração (ALEGRE, 1992, p. 1, 3).

A PETROBRAS, através do projeto **Módulo de Produção Agropecuária e Florestal**, instalou um sistema de pastagens, que ocupa uma área de 9 ha e conta com a participação de um pequeno produtor da região, onde está sendo desenvolvida e avaliada a produção leiteira em terrenos minerados e reabilitados. Neste projeto os terrenos reabilitados estão sendo submetidos ao pastejo direto e os primeiros resultados revelaram um aumento de 25% da produção de leite, devido ao emprego de leguminosas e gramíneas de alto valor nutritivo, consorciado ou não com leguminosas arbóreas, dando condições de sustentar a exploração econômica das áreas

reabilitadas (ALEGRE, 1992, p. 6, 7).

Até o momento foram reabilitadas mais de 100 ha de áreas mineradas, do Município de São Mateus do Sul, sendo 9 ha voltados a prática de atividades agropastoris e o restante da área utilizada para o restabelecimento de matas com espécies nativas, buscando com isso, manter o equilíbrio ecológico da região (ALEGRE, 1992, p. 8).

## 2.2 RESÍDUOS DA MINERAÇÃO DO XISTO

De acordo com GRATT (1985, p. 323), os principais resíduos sólidos, perigosos ao ambiente, são o xisto retortado, finos de xisto, agentes catalíticos exauridos, carbono ativado, enxofre e arsênio elementares.

A composição do xisto retortado varia dependendo do sistema de retortagem. Geralmente é um material carbonizado preto, com alto teor de sais solúveis e desprovido de nutrientes básicos para as plantas, tais como nitrogênio e fósforo (BURDICK, 1974, p. 6). Além disso, apresenta certos elementos traços, tais como flúor, boro e molibdênio, espécies de enxofre reduzido ( $S^{2-}$ ,  $S^0$ ,  $SO_3^{2-}$  e  $S_2O_3^{2-}$ ) e materiais orgânicos solúveis de ampla composição indefinida (GARLAND et al., 1988, p. 660). Caracteriza-se também por apresentar alta alcalinidade, oriunda da dissociação de

silicatos em solução. Estes silicatos formam-se a partir da destruição dos carbonatos, durante o processamento do xisto (REDDY e LINDSAY, 1986, p. 4). REDDY e HASFURTHER (1989, p. 833), registram que, dependendo da quantidade de carbonatos que são destruídos durante o processamento do xisto, o pH dos resíduos sólidos pode aproximar-se de 13,0. Assim, estes resíduos sólidos criam um ambiente alcalino, que provoca um aumento na solubilidade dos elementos traços aniônicos, tais como flúor e molibdênio (REDDY e HASFURTHER, 1989, p. 833).

O xisto retortado, rejeitado pela retorta PETROSIX, caracteriza-se por carregar consigo uma parte de matéria orgânica inicial não convertida a produtos por ocasião da retortagem e conserva cerca de 65% do enxofre originalmente presente no xisto cru (PETROBRAS, 19\_\_).

Os finos de xisto são constituídos pelo folhelho trazido da mina, xisto cru, que apresenta granulometria inferior a 6,5 mm. Sendo um folhelho, observa-se que já na primeira etapa de britagem cerca de 25% deste material trazido é a priori rejeitado (PETROBRAS, 1987, p. 8). Segundo a PETROBRAS (19\_\_), este material estaria disponível à razão de 2.300 ton/dia.



### 2.2.1 Efeito dos resíduos da mineração sobre o meio ambiente

Os problemas encontrados com o reaproveitamento do xisto retortado estão geralmente associados com o seu alto teor em elementos traços e sais, que podem migrar para a superfície do solo e/ou concentrar-se na zona radicular inibindo o restabelecimento das plantas (FRANSWAY e WAGENET, 1981, p. 107; STARK e REDENTE, 1986, p. 282). Este alto teor de sais solúveis, presentes no xisto após a retortagem, foi confirmado por REDENTE *et al.* (1982, p. 114), depois de observarem a alta condutividade elétrica dos mesmos (25 mmhos/cm a 25°C a 4,7 mmhos/cm a 25°C). Posteriormente, PATTERSON *et al.* (1988, p. 533) também viriam a reafirmar que a maior parte dos elementos traços permaneciam substancialmente, se não completamente, no xisto retortado.

Além dos elementos traços e sais poderem mover-se para fora da camada de xisto contaminando o abastecimento de água do solo e impedindo o crescimento e o estabelecimento de plantas, podem provocar a ocorrência de plantas que apresentam altas concentrações deste elemento, sendo tóxicos aos herbívoros. As plantas que crescem sobre os locais de disposição também podem absorver os elementos traços, incorporá-los dentro da folhagem, e depositá-los na

superfície do solo, no litter. Este processo de bombeamento biológico tem o potencial de aumentar substancialmente as concentrações de elementos traços na superfície do solo (STARK e REDENTE, 1990, p. 495).

Apesar de toda esta preocupação com a presença de elementos traços e sais no xisto retortado, observa-se que dependendo do elemento considerado e do método empregado na reabilitação do solo degradado pode haver ou não problemas de contaminação. Assim, alguns trabalhos onde isto foi constatado são citados.

Em 1982, KILKELLY e LINDSAY (p. 422) verificaram que as espécies de arbusto *Atriplex canescens*, que cresceram sobre o xisto retortado de USBM, continham teores médios de molibdênio (28 ppm) e teores baixo a moderado de cobre (4,8 - 6,8 ppm), sendo que esta combinação fez com que estas espécies fossem inaceitáveis como forragem para os ruminantes. E também constataram que a *Atriplex canescens* acumulava maiores teores de molibdênio do que a gramínea *Agropyron smithii*, atribuindo tal fato ao enraizamento mais profundo do arbusto (KILKELLY e LINDSAY, 1982, p. 425).

Ao estudarem a concentração de alguns metais pesados nas plantas, que cresciam sobre o xisto retortado coberto com solo, SCHWAB et al. (1983, p. 301 - 304) verificaram que as concentrações de cobalto, cádmio e chumbo dessas plantas estavam abaixo do limite de detecção analítica, sendo menores que, respectivamente, 1 ppm, 1 ppm e 5 ppm e que estes

elementos não se acumularam em níveis que fossem perigosos aos animais que pastoreiam. Com relação as concentrações de níquel, cobre e cromo nas plantas, estas oscilaram respectivamente em torno de 1,53 - 8,60 ppm, 3,43 - 11,80 ppm e 0,43 - 4,80 ppm, não sendo significativamente diferentes das concentrações obtidas no tratamento controle. Concluíram também que as concentrações de níquel na plantas foram muito baixas para serem consideradas uma preocupação ambiental. Quanto ao molibdênio, verificaram que todas as plantas, que se desenvolveram no substrato que apresentava 30 cm de solo sobre o xisto retortado, apresentavam concentração de molibdênio maior que a concentração crítica (2 ppm), assim era esperado que os ruminantes que se nutrissem de tais plantas apresentassem molibdnose.

STARK e REDENTE (1990, p. 501), estudando a absorção das plantas e a ciclagem dos elementos traços sobre as pilhas dispostas de xisto retortado, constataram que no xisto retortado de Paraho a alta concentração de molibdênio na forragem parece constituir o maior perigo ambiental associado com a absorção de elementos traços pela planta. Porém observaram que os tratamentos que apresentavam 60 cm e 90 cm de solo sobre o xisto retortado, bem como o tratamento que apresentava uma barreira capilar rochosa de 30 cm eram eficazes em reduzir as concentrações de

elemento traço nas plantas. Geralmente, as leguminosas apresentavam maiores concentrações de molibdênio, os arbustos eram intermediários e as gramíneas apresentavam as mais baixas concentrações. Eles atribuíram estas diferenças devido aos seguintes fatores:

- a) os arbustos e leguminosas apresentarem um enraizamento mais profundo, sendo capazes de absorver os elementos traços do xisto retortado, mesmo estando sobre tratamentos com solos de superfície mais profundos, e;
- b) as diferenças fisiológicas, visto que as leguminosas tendem a absorver quantidades maiores de molibdênio.

As plantas podem realizar o transporte de elementos traços para a superfície do solo, sendo que as maiores taxas são constatadas em tratamentos que apresentam reduzida cobertura de solo sobre o xisto retortado. Todavia, a dimensão do perigo ambiental determinado pelo aumento da deposição superficial dos elementos traços no litter (horizonte superficial de cobertura, de constituição orgânica) depende da rapidez com que estes elementos são removidos das camadas superficiais, através de processos como lixiviação, volatilização, ou erosão, e se após a deposição, eles permanecem ou não disponíveis as plantas. As taxas de remoção e o grau de disponibilidade dependem de cada elemento traço considerado e das condições específicas do solo

envolvidas. Sob condições de relativa alcalinidade (pH = 8,0), presente na superfície do solo, o molibdênio e o cobre têm possibilidades de se acumular (STARK e REDENTE, 1990, p. 500, 501).

## 2.3 METAIS PESADOS - CONCEITUAÇÃO

Os metais pesados, definido por PASSOW et al. (1961, p. 186), são aqueles metais que possuem uma densidade maior que 5, incluem aproximadamente 40 elementos. Sua característica comum, em relação a vida biológica, é que em quantidades excessivas eles são tóxicos e podem causar a morte da maioria dos organismos vivos. Contudo, certos organismos são extraordinários, visto que possuem uma habilidade de sobreviver sob condições de contaminação de metais, as quais provocariam toxidez a outros organismos vivos ANTONOVICS et al. (1971, p. 2).

O termo **metal pesado**, que se encontra incorporado à bibliografia científica, é geralmente usado para os seguintes elementos: titânio, vanádio, cromo, ferro, níquel, zinco, arsênio, nióbio, prata, cádmio, estanho, mercúrio e chumbo (JARDIM, 1983, p. 42).

De acordo com AMBERGER (1988, p. 227 - 228), entende-se por metais pesados aqueles elementos que possuem:

- a) como o próprio nome diz, um elevado peso específico;
- b) mais valências, bem como capacidade para trocá-las. A partir desta capacidade fundem-se freqüentemente como componentes metálicos de enzimas;
- c) a capacidade de formar complexos-metálicos-quelatados, cuja importância para a nutrição é notavelmente reconhecida.

### 2.3.1 Comportamento dos metais pesados

#### 2.3.1.1 No solo

Os níveis tóxicos de metais pesados podem ocorrer sob diversas circunstâncias. Dentre elas, temos a ocorrência natural como resultado de processos geológicos e da ação das intempéries na formação do solo, como também pela ação do homem, como acontece quando da operação de mineração resulta na disposição de escórias que constituem um substrato com alta concentração de metais pesados e usualmente baixos níveis de nutrientes (EPSTEIN, 1975, p. 297). A que mais nos interessa é quando o solo apresenta grandes quantidades de metais devido a ação antropomórfica.

Existem várias controvérsias sobre a concentração

normal dos elementos no solo. BROOKS<sup>2</sup> (1972), citado por PORTO (1986, p. 179), menciona as seguintes concentrações médias mundiais do conteúdo total: cádmio 0,5 ppm, cobre 20 ppm, chumbo 10 ppm, molibdênio 25 ppm, níquel 40 ppm. Já, ALLEN et al.<sup>2</sup> (1974), também citados por PORTO (1986, p. 179), verificaram as seguintes concentrações dos conteúdos totais, como normais: cádmio 0,03 - 0,3 ppm, chumbo 2 - 20 ppm, cobre 5 - 100 ppm, molibdênio 0,3 - 3 ppm, níquel 5 - 500 ppm. E dão para os íons disponíveis de cobre e molibdênio os seguintes valores: cobre 0,1 - 0,3 ppm, molibdênio 0,01 - 0,2 ppm.

Apesar de tais controvérsias, a Tabela 2 proporciona uma melhor visualização do conteúdo de alguns elementos na litosfera e nos solos, onde os valores elevados ocorrem naturalmente como resultado de processos geológicos e da ação das intempéries na formação do solo.

---

(2) BROOKS, R.R. *Geobotany and biogeochemistry in mineral exploration*. New York : Haper and Row, 1972. ALLEN, S.; GRIMSHAW, M.H.; PARKINSON, J.A.; QUARMBY, C. *Chemical analysis of ecological materials*. Oxford : Blackwell, 1974. citados por PORTO, M.L. Vegetação metalófito e o desenvolvimento do setor mineral. In: SIMPOSIO DO TROPICO UMIDO (1.: 1986: Belém) *Anais*. Belém : EMBRAPA/CPATU, 1986. v. 2, p. 179.

**TABELA 2 - CONTEÚDO DE ALGUNS ELEMENTOS NA LITOSFERA E NOS SOLOS.**

Elemento	Conteúdo na litosfera (ppm) (1)	Variação comum encontrada nos solos (ppm) (1)	Teores críticos nos solos (ppm) (2)
Cd	0,2	0,01 - 0,70	3
Co	40	1 - 40	-
Cr	200	1 - 1.000	100
Cu	70	2 - 100	100
Fe	51.000	7.000 - 550.000	-
Mn	900	20 - 3.000	-
Mo	2,3	0,2 - 5	-
Ni	100	5 - 500	50
Pb	16	2 - 200	100
Zn	80	10 - 300	300

FONTE: (1) LINDSAY (1979, p. 7, 8).  
 (2) MENGEL e KIRKBY (1987, p. 603).

Com relação a Tabela 1, que relaciona uma série de elementos traços ocorrentes no folhelho pirobetuminoso de São Mateus do Sul, faz-se necessário explicar que os valores apresentados não indicam disponibilidade às plantas, apenas oferecem a composição do substrato, que poderá dar origem aos elementos presentes na solução do solo, depois de recomposta a paisagem (PREVEDELLO, 1989, f. 5).

No solo, os metais pesados podem ocorrer em locais de íon trocável, ser incorporados dentro ou na superfície de precipitados inorgânicos cristalinos ou não cristalinos, ser incorporados dentro de compostos orgânicos ou estar na solução do solo (DOWDY e VOLK, 1984, p. 230).

No entanto, a concentração do metal na solução e a



sua disponibilidade às plantas é afetada principalmente pelo pH, condições de óxido-redução, matéria orgânica e presença de outros íons (MALAVOLTA et al., 1991, p. 2).

Deste modo, valores de pH extremamente altos podem reduzir a concentração iônica dos elementos como cobalto, cobre, ferro, manganês e zinco na solução, reduzindo conseqüentemente a sua disponibilidade às plantas, porém diminuindo-se a acidez do solo verifica-se o aumento da disponibilidade do molibdênio às mesmas (TISDALE et al., 1985, p. 359, 362, 366, 374, 379, 383). Este aumento da disponibilidade do molibdênio em função da elevação do pH também foi constatado por SOUSA et al. (1980, p. 339), segundo eles as pastagens que apresentam níveis tóxicos de molibdênio (9,2 ppm) aos animais, ocorrem em solos com pH elevado (6,5). Entretanto, elevada absorção deste elemento pode ocorrer em solos com pH menor que 5,0 se o conteúdo de matéria orgânica for alto. Tal fato ocorre porque a matéria orgânica propicia um ambiente redutor que estabiliza o íon  $\text{MoO}_4^{2-}$ , desta forma não há formação de compostos insolúveis que reduzam sua disponibilidade para as plantas (SANTOS, 1991, p. 204). Geralmente, de acordo com JUSCAFRESA (1982, p. 33), o ferro encontra-se em quantidades razoáveis nas terras ácidas e em proporções reduzidas nas alcalinas, devido o efeito bloqueador exercido pelo cálcio. Conforme MALAVOLTA (1980, p. 184), a inibição da absorção do ferro, em solos apresentando pH baixo, pode ser provocada pelo

acúmulo de manganês nestes solos. Há registros de que a concentração de chumbo e cobre na solução é muito menos afetada pelo pH do solo do que a de zinco e cádmio (GERRITSE e VAN DRIEL, 1984, p. 201). Para o níquel, verifica-se que solos com valores de pH abaixo de 5,6 favorecem a sua absorção, enquanto que solos com valores de pH acima de 5,6 apresentam menor disponibilidade do elemento (SARRUGE, 1976, p. 475). Já para o zinco absorção radicular é favorecida por um pH do meio entre 5 e 7 e diminuída consideravelmente quando o pH é igual a 3 (MALAVOLTA, 1980, p. 196).

Muitos aspectos da química dos metais pesados no solo estão relacionados com a formação de complexos com a matéria orgânica (STEVENSON, 1982, p. 337). Enquanto os metais monovalentes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e outros) são retidos principalmente como simples cátions trocáveis, através da formação de sais com os grupos  $\text{COOH}$ , os cátions polivalentes ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e outros) têm o potencial de formar ligações coordenadas com moléculas orgânicas (STEVENSON, 1982, p. 337). A constante de estabilidade dos complexos ou quelados com ions metálicos é determinada por diversos fatores, incluindo o número de átomos que forma a ligação com o ion metálico, o número de anéis que são formados, a natureza e a concentração dos ions metálicos e o pH. A constante de estabilidade dos quelados obedece a seguinte ordem:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$

(STEVENSON, 1982, p. 339 - 340). Sob certas circunstâncias a concentração de um íon metálico pode ser reduzido a um nível não tóxico através da complexação. Isto ocorre quando o complexo orgânico metálico tem baixa solubilidade, ou seja alta estabilidade, tal como complexos de ácido húmico e outros componentes da matéria orgânica de alto peso molecular (STEVENSON, 1982, p. 340). De acordo com SARRUGE (1976, p. 466, 475), a disponibilidade de cobalto e de níquel nos solos é reduzida pela presença de matéria orgânica. Entretanto, complexos com compostos de baixo peso molecular, tais como compostos bioquímicos e de ácidos fúlvicos, tornam os íons metálicos solúveis (STEVENSON, 1982, p. 352). Os complexos metálicos com ácidos fúlvicos são mais solúveis do que os com ácidos húmicos, porque apresentam alta acidez e pesos moleculares relativamente baixos (STEVENSON, 1982, p. 351).

Quanto a presença de outros íons metálicos, vemos que a ocorrência de altos teores de cobre, ferro e zinco, no ambiente de crescimento das plantas, impede a absorção de manganês pelas mesmas (TISDALE et al., 1985, p. 374). MALAVOLTA (1980, p. 200), cita que um excesso de cobalto no meio pode provocar uma diminuição na absorção especialmente do ferro e do manganês. Além disso, MALAVOLTA comenta que a maior parte do cobalto encontra-se retido muito fortemente pelos óxidos de manganês, havendo um paralelismo entre a

disponibilidade de manganês e a de cobalto. Interações antagônicas entre o ferro e metais pesados têm sido observadas em diversas culturas. Quantidades excessivas de metais pesados, manganês, níquel e cobalto particularmente, causam uma redução na absorção de ferro e resultam num decréscimo no teor de clorofila (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1985, p. 237). MALAVOLTA (1980, p. 185) cita que a absorção do ferro também diminui com o aumento da concentração de cálcio, magnésio, cobre, zinco e principalmente, com o de manganês no meio. Por outro lado, o excesso de ferro no solo pode também induzir menor absorção de outros micronutrientes (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1985, p. 237). Entre o  $\text{MoO}_4^{2-}$  e o  $\text{Cu}^{2+}$  ocorre um efeito de inibição não competitiva, tanto o molibdênio pode inibir a absorção do cobre, quanto o cobre a do molibdênio (SANTOS, 1991, p. 206). Quanto a deficiência de molibdênio, esta pode estar acompanhada pelos efeitos tóxicos do manganês e/ ou alumínio (MENGEL e KIRKBY, 1987, p. 557). Segundo MALAVOLTA (1980, p. 180), altas concentrações de fósforo, molibdênio e zinco no meio diminuem a absorção do cobre, enquanto que altas concentrações deste metal no meio, por sua vez, diminuem a absorção de ferro, molibdênio e zinco. Dos metais presentes na solução do solo, o zinco é o elemento que apresenta maior capacidade de competir com a absorção do cádmio (GERRITSE et al., 1983, p. 404),

no entanto, o cobre e o ferro são capazes de inibir a absorção do zinco (MALAVOLTA, 1980, p. 196).

Em relação ao chumbo, observa-se que a quantidade solúvel ou prontamente aproveitável é de aproximadamente 1 a 10% da quantidade total, pois a adição de matéria orgânica, calagens, aplicação de fosfatos nos solos, reduzem o conteúdo de chumbo disponível e a subsequente absorção pelas plantas (SARRUGE, 1976, p. 463). Segundo SARRUGE (1976, p. 463), a mineralização do chumbo nos solos aumenta em condições de acidez e é maior em solos com baixo teor de matéria orgânica.

Também com o cromo verifica-se esta pouca disponibilidade para as plantas. De acordo com MALAVOLTA (1980, p. 209), a maior parte cromo total não é disponível pois acha-se presente nos compostos insolúveis, como óxidos combinados de ferro e alumínio ou fortemente fixado pela argila e pela matéria orgânica.

Ao estudarem a relação entre a adsorção dos metais traços, matéria orgânica e pH, nos solos temperados, GERRITSE e VAN DRIEL (1984, p. 201, 202) verificaram que a fração trocável de chumbo nos solos era de 1 a 5%, enquanto que para o cádmio, cobre e zinco era de 10 a 50%. Portanto, o chumbo no solo estaria menos disponível em relação ao cádmio, cobre e zinco.

Além da preocupação com a quantificação dos metais pesados no solo e sua provável disponibilidade para as

plantas, faz-se necessário observar que estes metais, bem como seus sais, contidos no xisto retortado, são capazes de migrar para a superfície do solo, tanto por ação de difusão quanto por capilaridade, impedindo o adequado estabelecimento da planta (STARK e REDENTE, 1986, p. 282).

A possibilidade dos metais pesados virem a se movimentar no solo depende muito da sua solubilidade. A maioria dos pesquisadores reconhece que os metais pesados são moderadamente solúveis e ocorrem predominantemente no estado sorvido ou como parte de compostos orgânicos ou inorgânicos (DOWY e VOLK, 1984, p. 230). Devido a sua baixa solubilidade, o movimento dos metais pesados no solo tem sido considerado mínimo (DOWY e VOLK, 1984, p. 230). Entretanto, JARDIM (1983, p. 43), ressalta que a ocorrência de solos ácidos favorece a solubilização dos metais pesados, promovendo desta forma maior mobilidade dos mesmos.

Por sua vez, esta mobilidade, de acordo com DOWDY e VOLK (1984, p. 230), é fortemente afetada pelo teor de matéria orgânica e hidróxidos, bem como os locais de sorção iônica. Segundo eles, os metais pesados apresentam orbitais d vazios, que são freqüentemente quelatados ou complexados com materiais orgânicos do solo. Estes compostos quelatados podem ser mais solúveis que os precipitados inorgânicos. Há observações de que a adsorção do cádmio e do chumbo,

ligados a matéria orgânica, aumenta com a elevação do pH (GERRITSE e VAN DRIEL, 1984, p. 200).

Ao estudar o movimento de elementos traços e sais nos locais de disposição de xisto retortado, STARK e REDENTE (1986, p. 283, 288), observaram que o molibdênio apresenta fraca redistribuição dentro dos perfis solo-xisto retortado, tendo a lixiviação, aparentemente, pouco efeito na redução de suas concentrações sob condições de campo. Enquanto que, elementos como cádmio, chumbo, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco permanecem quase que inteiramente dentro da camada de xisto retortado. E verificaram também que a colocação de uma barreira capilar de 30 cm de pedra entre a camada superficial de solo e a camada de xisto retortado impediu o movimento ascendente de sal ou de metal pesado pela ação de difusão ou de capilaridade.

A constatação dos íons metálicos do solo, que são disponíveis às plantas e conseqüentemente, sua quantificação está na dependência do método utilizado na extração dos mesmos (PORTO, 1986, p. 175).

As formas de ocorrência dos metais no solo dificultam a quantificação dos mesmos, mas apesar disto, segundo ANTONOVICS et al. (1971, p. 19) o teor total de metal no substrato parece refletir mais acuradamente a quantidade disponível às plantas, não havendo evidência de que o teor solúvel em água ou ácido também reflita. Entretanto, PORTO (1986, p. 175) obteve métodos de extração mais efetivos para cádmio,

chumbo, cobre e níquel com 0,1N  $\text{HNO}_3$  e para o molidênio com acetato de amônio. De acordo com SARRUGE (1976, p. 466, 474), a determinação da disponibilidade do cobalto para as plantas pode ser realizada com solução de ácido acético 0,5 N ou com solução de acetato de amônia normal e neutro, sendo que a concentração normal encontrada para o ácido acético 0,5 N é de 0,1 a 1 ppm, enquanto que com acetato de amônia obtem-se valores menores, já para o níquel a determinação pode ser realizada com acetato de amônio normal e neutro.

#### 2.3.1.2 Na planta

A concentração de nutrientes nas plantas depende da interação de um certo número de fatores, incluindo solo, espécies de planta, estágio de maturidade, rendimento, manejo da planta e clima (McDOWELL et al., 1993, p. 8). ERNST<sup>3</sup> (1974), citado por PORTO (1986, p. 172) também comenta que a quantidade e a distribuição dos metais nas plantas depende da disponibilidade do metal no substrato, capacidade de absorção e troca de íons e capacidade de transporte.

---

(3) ERNST, W. *Schwermetallvegetation der Erde*. Stuttgart : G. Fischer, 1974. citado por PORTO, M.L. Vegetação metalófila e o desenvolvimento do setor mineral. In: SIMPOSIO DO TROPICO UMIDO (1.: 1986; Belém) *Anais*. Belém : EMBRAPA/CPATU, 1986. v. 2, p. 172.



O principal fator, no entanto é o potencial de absorção, este é específico e geneticamente fixado para os diferentes nutrientes (MENGEL e KIRKBY, 1987, p. 20).

O segundo fator é a disponibilidade de nutrientes no solo (MENGEL e KIRKBY, 1987, p. 20). Esta disponibilidade depende da sua efetiva concentração na solução do solo (McDOWELL et al., 1993, p. 8). Segundo BAUMEISTER e ERNST (1978, p. 284), a toxicidade de um elemento não se manifesta unicamente pelo seu teor total no solo, mas sim pelo que é disponível às plantas, podendo ser medido pela parte solúvel em água ou trocável, contido em forma iônica ou complexado organicamente.

De acordo com PORTO (1986, p. 176) há uma certa correlação entre o conteúdo de metais no substrato e o acumulado pelas plantas, de tal forma que baixas concentrações no substrato correspondem a baixas concentrações nas plantas, podendo haver considerável acumulação nas plantas quando as concentrações no substrato são mais elevadas. ROSA (1991, p. 37, 52) comenta a existência de uma estreita correlação positiva entre os conteúdos de cobalto e de molibdênio no solo e nas forrageiras.

Ao se constatar elevados teores de metais pesados no solo deve-se considerar também a existência de diferenças na absorção dos metais pesados que estão ligados de forma inorgânica e orgânica, pois elementos

como o cobre e o chumbo, que se encontram no solo quase sempre na forma orgânica, não apresentam relações ou interações diretas entre seus teores no solo e nas plantas, porém as plantas que se desenvolvem em áreas de mineração ou ricas nestes elementos podem apresentar níveis elevados destes elementos (BAUMEISTER e ERNST, 1978, p. 284).

A medida que as plantas tornam-se maduras, o teor mineral declina, devido a um processo de diluição natural e translocação dos nutrientes para o sistema radicular. Na maioria das circunstâncias, os teores de fósforo, potássio, magnésio, sódio, cloro, cobre, cobalto, ferro, selênio, zinco e molibdênio declinam, a medida que as plantas amadurecem (McDOWELL et al., 1993, p. 8).

Segundo OLSEN (1983, p. 267 - 268) as interações entre os metais pesados, assim como com os macronutrientes, também são capazes de modificar a nutrição das plantas. Estas interações podem ocorrer tanto no solo quanto na planta. Dentre os vários tipos de interações a que nos interessa é quando uma planta absorve grandes quantidades de um nutriente disponível, chegando a níveis excessivos ou tóxicos, que interferem com as funções metabólicas normais de outro nutriente. OLSEN (1983, p. 268) cita como exemplo a absorção excessiva de zinco por uma planta alterando a função metabólica do ferro, de tal forma que a planta passa a

sofrer de clorose de ferro, embora o ferro esteja presente em concentrações normais na planta. Interação entre o ferro e o manganês também ocorre. Esta interação é antagônica e ocorre principalmente em solos ácidos, que contêm grandes quantidades de manganês disponível. De um modo geral, para que uma planta seja considerada sadia, a relação Fe/Mn deve variar de 1,5 a 2,5, de acordo com KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 229), porém fatores genéticos, relacionados às espécies e inclusive às cultivares, podem relacionar a tolerância ao excesso de manganês com a absorção e o transporte do ferro (MALAVOLTA e KLIEMANN, 1985, p. 46 - 47). Estes autores citam que plantas normais de feijoeiro apresentam relação Fe/Mn igual a 0,63, enquanto que as com toxidez de manganês apresentam esta relação variando de 0,12 a 0,16. GALLO et al. (1970, p. 244, 245), ao realizarem o levantamento de cafezais do Estado de São Paulo pela análise química foliar, constataram o efeito tóxico do manganês nos cafezais que se desenvolviam nos solos Podzolizados de Lins e Marília. A relação encontrada por estes pesquisadores foi na média igual a 0,33. KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 67) relacionam outras interações antagônicas, além das interações entre zinco e ferro e entre ferro e manganês, que podem ocorrer dentro da planta, entre elas têm-se: zinco e cobre, cádmio e zinco, molibdênio e cobre, molibdênio e zinco, manganês e cromo, ferro e cobre, ferro e cromo, ferro e molibdênio, cobalto e

manganês, cobalto e ferro. Estes pesquisadores também citam a interação sinérgica entre chumbo e cádmio.

Geralmente, verifica-se que, apesar de conterem diversos metais em altas concentrações, pobreza de nutrientes e muitas vezes baixa capacidade de retenção de água, os resíduos deixados pelas operações de mineração são colonizados por muitas espécies de plantas tolerantes e por outras que sobrevivem apesar de estarem intoxicadas, desta forma a composição florística dessa região difere daquela dos solos normais circunjacentes (TURNER, 1969, p. 399; EPSTEIN, 1975, p. 297, 298). O agente seletivo mais crítico nesses habitats, segundo EPSTEIN (1975, p. 297), é a alta concentração de chumbo, zinco, cobre e outros metais pesados.

Esta tolerância encontrada em algumas plantas está amplamente distribuída, sendo que o maior número de espécies tolerantes encontram-se nas famílias *Leguminosae* e *Gramineae* (ANTONOVICS et al., 1971, p. 36).

Ao que parece, a tolerância ao metal pesado nas plantas está em impedir o metal de ser usado no metabolismo, ou de atingir os locais metal-susceptíveis, ou em envolver um metabolismo interno especializado, que permite as enzimas de funcionarem normalmente na presença de quantidades tóxicas de metais, ou simplesmente em envolver fatores externos

que impedem os metais de entrarem nas plantas (TURNER, 1969, p. 401 e ANTONOVICS et al., 1971, p. 48). A Tabela 3 mostra, de maneira completa, os possíveis mecanismos pelo qual a tolerância ao metal pesado pode ser alcançada.

TABELA 3 - POSSIVEIS MECANISMOS DE TOLERANCIA AO METAL.

A. Externa	B. Interna
(i) A forma do metal não é diretamente solúvel em água e/ou se dissolvido então é rapidamente diluído pela água circundante. (ii) A quantidade real de íons livremente difusíveis é pequena comparada a quantidade total presente. (iii) Falta de permeabilidade aos metais pesados sob condições específicas. (iv) Antagonismos do íon metálico.	(v) Absorção diferencial de íons. (vi) Remoção de íons metálicos do metabolismo pela deposição em vacúolo. (vii) Remoção dos íons metálicos do metabolismo por bombeamento da célula. (viii) Remoção dos íons metálicos do metabolismo por torná-los em uma forma inofensiva. (ix) Mecanismo excretório - remoção de 'órgão armazenador de metal'. (x) Maior exigência de sistemas de enzimas para os íons de metal. (xi) Caminho metabólico alternativo, devido inibição do local de passagem. (xii) Aumento da concentração de metabólitos antagoniza com a substância inibidora. (xiii) Aumento da concentração de enzima é inibido. (xiv) Menor exigência com relação aos produtos do sistema inibido. (xv) Formação de enzima alterada com menor afinidade pela substância inibidora ou com afinidade relativa maior pelo substrato do que com a substância inibidora competitiva. (xvi) Menor permeabilidade da célula ou das unidades subcelulares aos íons metálicos. (xvii) Alteração no protoplasma de maneira que as enzimas podem funcionar mesmo quando os metais tóxicos substituem metais fisiológicos.

FONTE: ANTONOVICS et al. (1971, p. 49).

Observa-se também que a tolerância a um metal pesado não confere tolerância a outro metal pesado e uma notável e intrigante característica das plantas tolerantes é a sua rígida especificidade a um

determinado metal pesado. Por exemplo, uma planta tolerante a cobre, não é tolerante a zinco e vice versa. Todavia, diferentes tolerâncias individuais podem ocorrer conjuntamente, estando correlacionado com a ocorrência simultânea de diferentes metais, em quantidades tóxicas, no solo do habitat original. Considera-se tais combinações de tolerância aos metais como tolerância múltipla (TURNER, 1969, p. 404). A Tabela 4 exemplifica melhor a co-tolerância das plantas ao metal pesado.

TABELA 4 - CO-TOLERANCIAS AO METAL PESADO DESCRITAS EM PLANTAS SUPERIORES.

Planta	Selecionado contra	Plantas resistentes a:												
		Al	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Ag	Cd	In	Hg Pb
<i>Agrotis</i> sp.	Al	x												
<i>Agrostis tenuis</i>	Ni					x		0						
<i>Agrostis tenuis</i>	Cu	0		0	0	0	0	x	0	0	0	0	0	0
<i>Silene vulgaris</i>	Cu							x	0					0
Plantas superiores	Cu		0	+				x	0					
<i>Agrotis tenuis</i>	Zn					0	+	0	x					0
<i>Silene vulgaris</i>	Zn							0	x					0
<i>Agrostis tenuis</i>	Pb	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	x
<i>Festuca ovina</i>	Pb							0	0					x

FONTE: TURNER (1969, p. 405).

NOTA: + co-tolerante, x tolerante, 0 não tolerante.

A ausência de um símbolo indica que o metal não foi testado.

Os metais pesados exercem funções específicas na vida das plantas. Para melhor visualização, estas funções encontram-se resumidas na Tabela 5.

TABELA 5 - FUNÇÕES DOS METAIS PESADOS.

Elemento	Estrutural	Constituinte ou ativador de enzimas	Processos
Co	Vitamina B12 e derivados	Isomerase de metil malonil - CoA Mutase de glutamato Desidratase de glicerol Desidratase de diol Desaminase de etanolamina Mutase de $\beta$ - lisina	Fixação biológica de nitrogênio Regulação hormonal (abscisão e senescência)
Cu	Proteínas - anurina, estelacianina, umecianina, glicopro- teínas	Constituinte - Oxidase do ascorbato Polifenol oxidase, cresolase, catecolase, ou tirosinase Lacase Plastocianina Oxidase de diamina Oxidase do citocromo Carboxilase de ribulose difos- fato	Fotossíntese Respiração Regulação hormonal Fixação de nitrogênio (efeito indireto) Metabolismo de compostos secun- dários
Fe	Quelados (com ácidos di e tricarboxílicos) Fitoferritina (com P)	Constituinte - 1. Heme Peroxidase Catalase Citocromo a, a <sub>3</sub> , b <sub>2</sub> , b <sub>3</sub> , b <sub>6</sub> , f Hemoglobina (leg) Redutase de sulfito Oxidase de sulfito 2. Tipo de ferredoxina Ferridoxina Desidrogenase succínica Nitrogenase 3. Não heme Redutase de nitrito Redutase de nitrato Hidrogenase Aconitase	Fotossíntese Respiração Fixação biológica de nitrogênio Assimilação de nitrogênio e de enxofre

continua

TABELA 5 - FUNÇÕES DOS METAIS PESADOS

			conclusão
Elemento	Estrutural	Constituinte ou ativador de enzimas	Processos
Mn	Manganina	Sintetase da glutatione Ativação da metionina ATPase Quinase pirúvica Enolase Desidrogenase isocítrica Descarboxilase pirúvica Pirofosforilase Sintetase de glutamilo Transferase de glutamilo Enzima málica Oxidase do ácido indolil acético	Absorção iônica Fotossíntese Respiração Controle hormonal Síntese de proteínas
Mo		Constituinte - Redutase de nitrato Nitrogenase	Redução do nitrato Fixação de nitrogênio
Ni		Urease	Metabolismo do nitrogênio
Zn		Constituinte - Anidrase carbônica Isomerase de fosfomanose Desidrogenase láctica Desidrogenase alcoólica Aldolase Desidrogenase glutâmica Carboxilase pirúvica Sintetase do triptofano Ribonuclease	Respiração Controle hormonal Síntese de proteínas

FONTE: MALAVOLTA et al. (1989, p. 36 - 40).

A acumulação dos metais pesados é muito variável de uma espécie para outra e de um determinado órgão para outro (PORTO, 1986, p. 178). De acordo com McDOWELL et al. (1993, p. 8), para a maioria dos minerais existe plantas acumuladoras, que contêm níveis extremamente altos de um determinado mineral. Relacionando as



gramíneas forrageiras com a absorção de zinco verifica-se que estas plantas são altamente eficientes na absorção deste elemento (MALAVOLTA, 1980, p. 198). Em 1982, SOUSA et al. (p. 15), observou que as forrageiras nativas apresentavam apenas 11 ppm de zinco, enquanto que o capim-colonião (*Panicum maximum* Jacq.), jaraguá (*Hyparrhenia rufa* (Ness) Stapf.), gordura (*Melinis minutiflora*, Beauv.) e sempre-verde (*Panicum maximum*, Jacq. var. *Gongyloides*) possuíam, respectivamente, 31 ppm, 23 ppm, 21 ppm e 20 ppm.

DEKOCK (1956, p. 133, 136) estudando a toxidez do cobre, níquel, cobalto, zinco, cromo e manganês em plantas de mostarda (*Sinapis alba*) cultivadas em hidroponia observou que o principal efeito da toxicidade dos metais manifestava-se na raiz. PORTO (1986, p. 178) relatou que o conteúdo de cobre em gramíneas é 100 vezes maior nas raízes do que nas folhas. Em *Schinus lentiscifolius*, constatou que cobre, molibdênio, níquel e estanho eram acumulados em maior quantidade nas folhas, ao passo que cádmio e prata na raiz e chumbo no caule. Assim como estes autores, PREVEDELLO (1989, f. 4) também comenta sobre o acúmulo específico dos metais de acordo com o órgão da planta.

Certos metais são exigidos pelas plantas para um crescimento saudável em quantidades muito pequenas, e alguns aumentos acentuados causam distúrbios fisiológicos, dos quais um amarelecimento das folhas

(clorose) constitui-se geralmente em um sintoma visível (DEKOCK, 1956, p. 133). Segundo DEKOCK (1956, p. 133), o efeito do excesso de metal sobre as plantas parece ser duplicado, pois além de ocorrer a produção de clorose há um efeito específico do próprio metal.

O excesso de metais pesados também têm um efeito acentuado sobre o crescimento da raiz e sobre o sistema radicular como um todo. Este pode tornar-se mal formado, com raízes curtas e lateralmente curvas, podendo apresentar coloração marrom (DEKOCK, 1956, p. 134).

Os intervalos das concentrações dos metais pesados e a sua classificação para o tecido foliar maduro são apresentados na Tabela 6. Trata-se de aproximações abrangentes e podem diferir amplamente para cada sistema específico substrato-planta. É necessário enfatizar que os intervalos das concentrações dos metais pesados exigidos pelas plantas são freqüentemente muito pequenos com relação ao conteúdo que exerce uma influência prejudicial ao metabolismo. Por essa razão, não é fácil delimitar uma divisão clara entre as quantidades suficiente e excessiva dos metais nas plantas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1985, p. 56).

TABELA 6 - CONCENTRAÇÕES APROXIMADAS DOS METAIS PESADOS EM TECIDO FOLIAR MADURO, GENERALIZADAS PARA DIVERSAS ESPÉCIES E EXPRESSAS EM PPM DE MASSA SECA.

Elemento	Tecido foliar em estágio maduro		
	Concentração		
	deficiente	adequada	tóxica
Cd	-	0,05 - 0,2	5 - 30
Co	-	0,02 - 1	15 - 50
Cr	-	0,1 - 0,5	5 - 30
Cu	2 - 5	5 - 30	20 - 100
Mn	15 - 25	20 - 300	300 - 500
Mo	0,1 - 0,3	0,2 - 1	10 - 50
Ni	-	0,1 - 5	10 - 100
Pb	-	5 - 10	30 - 300
Zn	10 - 20	27 - 150	100 - 400

FONTE: KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 57).

NOTA: Os valores não consideram espécies de plantas muito sensíveis e nem muito tolerantes.

Faz-se necessário ressaltar que embora somente uns poucos metais pesados sirvam em funções essenciais no sistema biológico, todos os metais pesados têm uma característica comum, só são tóxicos ao sistema vivo se presente em quantidades excessivas (TURNER, 1969, p. 401).

A Tabela 7 apresenta os intervalos médios das concentrações dos metais pesados exclusivamente nas

gramíneas, no estágio de crescimento imaturo. Estes intervalos referem-se a observações em regiões não contaminadas de diversos países.

TABELA 7 - INTERVALO MÉDIO DAS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS PESADOS NAS GRAMINEAS, NO ESTADIO DE CRESCIMENTO IMATURO. VALORES EXPRESSOS EM PPM DE MASSA SECA.

Elemento	Gramíneas		
	concentração em ppm de massa seca		
Cd	0,07	—	0,27
Co	0,03	—	0,27
Cu	1,8	—	10,5
Fe	43	—	376
Mn	17	—	334
Mo	0,3	—	1,4
Ni	0,1	—	1,7
Pb	0,36	—	3,3
Zn	12	—	47

FONTE: KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 86, 108, 119, 164, 205, 230, 238, 245, 252).

Como nos tecidos vegetais, também nos tecidos animais há ocorrência de concentrações muito reduzidas de metais pesados. Estes metais no organismo animal agem como catalizadores de reações enzimáticas celulares, onde exercem um variado número de

atividades, desde um efeito iônico fraco, até associações específicas conhecidas (ROSA, 1991, p. 36).

Na Tabela 8 são apresentados os níveis máximos toleráveis dos metais pesados na dieta dos animais. Os níveis adequados, de toxidez ou de deficiência dos metais pesados variam de acordo com a espécie animal e mesmo dentro da mesma espécie, em função de vários fatores, como idade e concentração de outros metais na dieta (ROSA, 1991, p. 44). De interesse prático é o caso de ovinos, cuja sensibilidade ao excesso de cobre na dieta é cerca de 15 a 20 vezes superior à de bovinos (ROSA, 1991, p. 44). Enquanto quase todas as classes de gado de leite exigem 50 ppm de ferro na dieta, os bovinos em crescimento e engorda exigem 10 ppm (ROSA, 1991, p. 46). A deficiência de cobre pode estar condicionada a um excesso de molibdênio na dieta dos animais. McDOWELL et al. (1993, p. 29) comenta que a deficiência condicionada de cobre geralmente manifesta-se a partir do momento que o molibdênio na forrageira excede 3 ppm e o nível de cobre está abaixo de 5 ppm. WARD (1978, p. 1.081) classifica, de acordo com a dieta do animal, as deficiências de cobre em quatro grupos:

- a) níveis elevados, acima de 20 ppm, de molibdênio na dieta;
- b) níveis razoáveis de cobre na dieta, porém influenciados por quantidades significativas de molibdênio, originando uma relação Cu:Mo na dieta igual ou inferior a 2:1;

c) deficiência simples de cobre, em que o elemento está abaixo de 5 ppm na dieta;

d) níveis normais de cobre (5 - 10 ppm) e molibdênio, porém com alto nível de proteína na dieta.

TABELA 8 - NÍVEIS MÁXIMOS TOLERÁVEIS DE METAIS PESADOS NA DIETA DOS ANIMAIS.

Elemento	Nível máximo tolerável ppm
Cd	0,5 (1)
Co	10
Cu	100 (2)
Fe	500 - 1.000 (3)
Mn	1.000 (4)
Mo	6,2 (5)
Ni	50 (6)
Pb	30
Zn	300 - 1.000

FONTE: NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1980, p. 107, 157, 170, 247, 266, 296, 335, 353, 562).

NOTA: (1) Devido os animais serem utilizados na alimentação humana.

(2) Se os níveis de molibdênio, sulfato, zinco e ferro forem normais na dieta.

(3) 500 ppm refere-se à ovelhas e 1.000 ppm ao gado e à aves domésticas.

(4) Refere-se ao gado e à ovelhas.

(5) Refere-se ao gado em crescimento.

(6) Refere-se ao gado

## 2.4 AVEIA

A aveia é uma gramínea anual largamente cultivada na região sul do Brasil. Seu cultivo, nesta região, visa tanto à produção de grãos, de forragens como também a adubação verde (FLOSS, 1987, p. 21).

Dentre as espécies mais importantes de aveia estão: a *Avena sativa* (branca), a *Avena byzantina* (amarela) e a *Avena strigosa* (preta) (PUPO, 1979, p. 172). Entretanto, a mais cultivada em nosso meio é a aveia preta, pois além de grande produtividade, apresenta maior adaptação a solos arenosos e pobres (PUPO, 1979, p. 173). De acordo com DERPSCH e CALEGARI (1985, p. 40, 42), a aveia preta prefere solos argilosos e é mais rústica que a branca e a amarela, em termos de fertilidade e resistência a seca, sendo menos sensível a acidez do solo do que o trigo, vegetando bem com pH de 5,0 a 7,0. Também responde melhor à calagem e a fertilização do solo, com maiores rendimentos de massa. Além disso, é uma planta resistente às principais enfermidades, como por exemplo, o mal-do-pé (SANTOS, 1991, p. 26).

Para os animais de qualquer idade, a aveia preta se constitui numa forragem muito tenra, palatável e nutritiva, sendo ideal para vacas em lactação (PUPO, 1979, p. 173). Após o corte, a aveia pode ser fornecida verde-fresca ou conservada na forma de feno e silagem. Para a fenação utiliza-se as plantas do primeiro

corte, pois neste estágio é maior o teor nutritivo, enquanto que para o armazenamento em silos de fermentação, a colheita é feita no estágio de floração, pois é o momento de mais alto teor de açúcar, de baixo teor de fibra e a planta apresenta umidade ideal para a ensilagem (SANTOS, 1991, p. 27, 28).

O primeiro corte é realizado 40-60 dias após a semeadura, quando as plantas estão com mais ou menos 50 cm de altura, sendo executado a mais de 5 cm do solo. O segundo corte é feito 30-50 dias após o primeiro, também a mais de 5 cm do solo, e o terceiro, normalmente, é substituído pelo pastejo, visto que seu rendimento é bem inferior aos anteriores (PUPO, 1979, p. 175).

Além do seu uso na alimentação animal, a aveia preta destaca-se como importante planta de cobertura do solo no sistema de plantio direto (MONEGAT, 1991, p. 39) e com planta melhoradora da sanidade do solo, quando cultivada em rotação com outras culturas, tais como cevada, trigo, triticales e soja (SANTOS, 1991, p. 26).



#### 2.4.1 Comportamento da aveia frente a alterações químicas realizadas no solo

Qualquer alteração química na solução do solo interfere no desenvolvimento e na composição química das plantas. Estudando os efeitos do alumínio sobre o crescimento da aveia, MUTATKAR E PRICHETT (1967, p. 43 - 44) observaram reduções altamente significantes na altura das plantas, bem como nos rendimentos, com taxas crescentes de alumínio no solo e com valores de pH decrescente. Também constataram que os teores de cálcio e magnésio eram maiores nas aveias que se desenvolveram nos solos que receberam as menores taxas de alumínio. Quanto aos teores de potássio e nitrogênio, estes foram maiores na parte aérea, do que na radicular e diminuía com taxas crescentes de alumínio no solo. Os teores de fósforo também foram maiores na parte aérea, porém não foram significativamente afetados pelos aumentos do alumínio adicionado.

Em 1970, PRICE e MOSCHLER (p. 5, 7) estudando os efeitos residuais da aplicação de calagem em um solo franco siltoso, após 11 anos, sobre a composição mineral da aveia (var. Andrew) observaram que os teores de cobre diminuía significativamente nas aplicações de 1 e 4 toneladas de calcário, enquanto que os teores de cálcio, ferro e fósforo permaneceram inalterados. Já os teores de magnésio aumentaram em todas as aplicações de calcário. Todavia, os teores de manganês diminuía

progressiva e significativamente em todos os tratamentos. Quanto aos teores de zinco, estes diminuíram significativamente com aplicações de 1, 4 e 8 toneladas de calcário (Tabela 9).

TABELA 9 - CONTEUDO MINERAL DO TECIDO DA PLANTA DE AVEIA<sup>1</sup> E pH DO SOLO.

Variáveis	Calcário adicionado, Toneladas				
	0	1	2	4	8
Ca (%)	0,24a	0,24a	0,24a	0,25a	0,28a
Cu (ppm)	11,05a	9,15bc	8,50c	7,88c	10,25ab
Fe (ppm)	68,50a	68,50a	64,85a	74,80a	84,12a
Mg (%)	0,13d	0,13c	0,14c	0,16b	0,21a
Mn (ppm)	133,25a	108,60b	87,85c	44,70d	61,50e
P (%)	0,22a	0,22a	0,22a	0,23a	0,27a
Zn (ppm)	24,00a <sup>f</sup>	20,75bc	22,70ab	20,05c	20,35bc
pH do solo	5,00d	5,32c	5,38c	5,75b	6,65a

FONTE: PRICE e MOSCHLER (1970, p. 6 - 7).

NOTA: - 1 As análises da aveia são médias de quatro repetições, localizadas em **Glade Spring**, em solo franco siltoso, após 11 anos de aplicação de calagem.

- Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente ao nível de 1% de probabilidade.
- f. nível de 5% de probabilidade.

Ao estudar quantificação de metais pesados nas plantas de aveia preta, var. Chilena, PREVEDELLO (1989, f. 9, 11 - 13, 38) verificou (Tabela 10) que os níveis de cádmio, chumbo, cobre, ferro, manganês e zinco não excederam aos níveis máximos permitido na massa seca foliar, no que diz respeito ao consumo alimentar, embora a planta tenha apresentado menor desenvolvimento quando cultivada sobre o substrato que recebeu xisto

retortado. Observou também que o manganês foi um dos elementos responsáveis pela diminuição na produção de matéria seca, tendo este concentrado-se no tecido das plantas menos desenvolvidas. Segundo PREVEDELLO (1989, f. 12), o menor desenvolvimento observado na cultura da aveia preta além de estar correlacionado com problemas químicos do solo pode estar relacionado às condições físicas resultantes de cada tratamento.

TABELA 10 - RESULTADO DA ANALISE FOLIAR DA AVEIA PRETA, NO PRIMEIRO, SEGUNDO E TERCEIRO CORTES, REFERENTES AOS TRATAMENTOS CORRIGIDOS.

Cortes	Tratamentos	massa seca (g)	Elementos					
			Cd ppm	Cu ppm	Fe ppm	Mn ppm	Pb ppm	Zn ppm
1 <sup>o</sup> outono	mato	12,25	0,6	8	217	131	0,91	25
	mistura	3,25	1,85	9	140	536	1	30
	camada	5,51	0,09	13	104	310	0,97	19
2 <sup>o</sup> inverno	mato	11,40	—	10	189	110	—	22
	mistura	2,13	—	13	194	442	—	32
	camada	4,32	—	16	187	281	—	18
3 <sup>o</sup> inverno	mato	23,33	—	9	312	119	—	31
	mistura	4,38	—	6	131	355	—	17
	camada	7,49	—	6	268	280	—	19

FONTE: PREVEDELLO (1989, f. 15 - 16).

#### 2.4.2 Comportamento e níveis de tolerância da aveia em relação aos metais pesados

VERGANO e HUNTER, em 1952 e 1953, foram os pesquisadores que mais se dedicaram a cultura da aveia a fim de estabelecer níveis tóxicos de alguns metais pesados, buscando também descrever os sintomas apresentados por esta planta frente a estes níveis.

Em 1952, VERGANO e HUNTER (p. 319 - 321, 326) realizaram um experimento onde observaram a toxidez de níquel e cobalto nas plantas de aveia (var. Victory) que eram submetidas, respectivamente, a soluções nutritivas contendo níquel e cobalto. Verificaram que os teores de cobalto das folhas de aveia completamente desenvolvidas, amostradas com 35 dias após a germinação da semente, eram os seguintes:

Concentração de Co em solução nutritiva (ppm)	Concentração de Co em matéria seca de folhas completamente desenvolvidas (ppm)
0	0,8
5	116
15	640

Quando a concentração de cobalto na solução nutritiva era de 0 ppm as plantas apresentavam-se normais, a partir de 5 ppm as plantas começavam apresentar sintomas de toxidez. Observaram também que o nível de cobalto nas plantas era alto, mesmo onde o grau de necrose era baixo.

Em relação ao níquel, constataram que a absorção deste elemento era muito acentuada, até mesmo onde a concentração de níquel na solução nutritiva era relativamente baixa (Tabela 11).

TABELA 11 - TEOR DE NIQUEL DAS FOLHAS DE AVEIA

Concentração de Ni em solução (ppm)	Concentração de Ni na matéria seca de folha completamente desenvolvida, em ppm.	
	1a. amostragem	2a. amostragem
0	7	6
1,5	-	86
2,5	66	116
5	88	160
10	144	-
15	370	-
20	590	-
30	925	-

FONTE: VERGAND & HUNTER (1952, p. 320).

As plantas que receberam 2,5 e 5 ppm de níquel em solução eram idênticas às plantas afetadas moderadamente e severamente oriundas das áreas Aberdeenshire, na região de Londres, e que os teores de níquel eram da mesma ordem:

Concentração de Ni (ppm) em matéria seca de folhas completamente desenvolvidas.		
Plantas de mesmo grau de maturidade	amostra de campo moderadamente afetada	99
	amostra de campo severamente afetada	134
	cultura em areia (2,5 ppm)	116
	cultura em areia (5 ppm)	160

Quanto as raízes, estas pareciam não ser afetadas por concentrações de níquel até 2 ppm. Com 2,5 e 5 ppm de níquel havia uma redução no crescimento e na formação de raízes secundárias, as raízes eram fibrosas e de coloração ocre-escura. Enquanto que com altas concentrações o desenvolvimento das raízes era muito pobre, níveis de 20 e 30 ppm produziam somente umas poucas raízes marrom-escuras sem nenhuma raízes secundárias.

Além disso, concluíram que os sintomas produzidos pelo níquel e pelo cobalto nas plantas de aveia, cultivadas em areia, pareciam ser uma combinação de clorose e necrose induzida pela deficiência de ferro, sendo os sintomas semelhantes embora não idênticos.

Após 40 dias de fornecimento de uma solução nutritiva contendo diferentes concentrações de cobalto, cobre, cromo, manganês, molibdênio, níquel e zinco às plantas de aveia (var. Victory) que cresciam em areia quartzosa lavada com ácido, HUNTER e VERGANO (1953, p. 762) analisaram o teor de cada um dos elementos nas folhas.

Observaram que as plantas que receberam a concentração de 0 ppm de cobalto na solução nutritiva continham 0,78 ppm de cobalto na massa seca foliar e não apresentavam nenhum sintoma. As plantas que receberam solução nutritiva com concentração de 5 ppm, continham 116 ppm de cobalto na massa seca foliar e apresentavam um grau de sintomas clorótico baixo e

específico muito baixo. Concentrações mais altas de cobalto do que níquel (tanto na solução quanto na folha) eram exigidas para produzir os sintomas de clorose e necrose. Com 15 ppm de cobalto na solução o grau de necrose era sempre menor que o produzido por 2,5 ppm de níquel, embora a concentração de cobalto na planta fosse alta (640 ppm). Adicionando 2 ppm de cobalto a uma solução nutritiva que continha 2,5 ppm de níquel havia uma ligeira intensificação do efeito do níquel, ocorrendo 79 ppm de cobalto na massa seca foliar e 187 ppm de níquel. Várias vezes, o nível de cobalto nas folhas da planta foi consideravelmente maior que o normal, antes que o efeito de cobalto fosse produzido (HUNTER e VERGANO, 1953, p. 765, 766).

Constataram também que embora os sintomas específicos do cobalto não fossem muito acentuados ao nível de 15 ppm de cobalto na solução (640 ppm de cobalto na massa seca foliar), este nível era muito tóxico por reduzir o tamanho das plantas. O notável efeito do excesso de cobalto sobre a concentração dos macronutrientes no tecido era o aumento no teor de fosfato, um aumento que também foi observado com excesso de níquel (HUNTER e VERGANO, 1953, p. 765 - 766).

As plantas que receberam 0 ppm de cobre na solução, apresentavam 17 ppm de cobre na massa seca foliar e não possuíam nenhum sintoma. As que receberam 2 ppm de

cobre na solução nutritiva eram freqüentemente normais, embora algumas fossem levemente cloróticas (clorose internerval) e aquelas que receberam 10 ppm eram muito cloróticas, apresentando 37 ppm de cobre na massa seca foliar. Com concentrações de 20 ppm de cobre na solução nutritiva e acima deste valor, as plantas apresentavam-se pequenas e de folhas estreitas, sendo um pouco cloróticas, porém a maioria possuía uma coloração laranja. Nas altas concentrações este efeito era maior. Com 2 ppm de cobre na solução nutritiva as raízes eram normais, porém se tornavam pequenas com altas concentrações. O efeito de toxidez do cobre nas plantas de aveia era contudo bastante diferente dos efeitos do níquel e do cobalto, exceto que a clorose era produzida com concentrações baixas na solução nutritiva, embora o cobre fosse um pouco menos efetivo a esse respeito do que o níquel. Os sintomas específicos de toxidez do cobre também eram diferentes daqueles do cromo e as concentrações de cobre na solução, que provocavam clorose, eram menores que as do cromo. Os sintomas específicos de toxidez do cobre e a redução acentuada na produção só ocorreram quando a concentração na solução estava em 10 e 20 ppm, o que correspondia a 37 e 92 ppm de cobre na massa seca foliar, respectivamente (HUNTER e VERGANO 1953, p. 767 - 768).

Os sintomas de 10 ppm de cobre na solução nutritiva eram mais acentuados do que os sintomas produzidos por 2,5 ppm de níquel. Os sintomas necróticos eram quase



ausentes nas plantas, embora o grau de clorose fosse maior. Como a redução nos sintomas necróticos não se mostrou paralelo a redução do teor de níquel das folhas, pareceu evidente o efeito de toxidez do níquel, principalmente, sobre a inibição da função do cobre. Quanto ao principal efeito do cobre sobre as formas de composição dos macronutrientes, este expressou-se na redução do nível de nitrogênio das folhas, porém a redução no nível de fosfato também era perceptível (HUNTER e VERGANO, 1953, p. 768).

Com relação ao cromo, verificaram que as plantas que receberam 5 ppm de cromo na solução nutritiva eram freqüentemente normais, mas algumas apresentavam folhas com ligeira clorose difusa. Com 10 ppm de cromo na solução nutritiva, correspondente a 3,9 ppm de cromo na massa seca foliar, as plantas eram pequenas e a maioria das folhas eram ligeiramente cloróticas. Com 25 (252 ppm de cromo na massa seca foliar) e 50 ppm de cromo na solução, as plantas eram atrofiadas e as folhas eram estreitas, vermelho-acastanhadas e com pequenas áreas necróticas. As raízes eram normais com 5 e 10 ppm de cromo na solução e com altas concentrações eram desenvolvidas muito pobremente. Além disso, verificaram que o cromo tinha um comportamento diferente do níquel e do cobalto, em níveis efetivamente mais baixos de cromo na solução encontrava-se pouco cromo nas folhas, enquanto em

níveis altamente tóxicos (25 ppm na solução) os sintomas eram marcantes e a concentração de cromo na folha era alta (252 ppm) (HUNTER e VERGANO 1953, p. 766 - 767).

A presença de 2 ppm de cromo na solução nutritiva contendo 2,5 ppm de níquel aumentou a absorção de níquel (193 ppm) e o grau dos sintomas específicos de níquel, sendo a concentração foliar de cromo de apenas 1,3 ppm na massa seca. Uma vez que, o pequeno aumento na concentração foliar de cromo e os níveis menos tóxicos de cromo (2, 5, 10 ppm) na solução eram incompatíveis com o efeito produzido, pareceu provável que nestes níveis a acumulação e a ação principal do cromo ocorreu nas raízes, sendo os sintomas foliares subseqüentes ao dano radicular. O mais surpreendente efeito do excesso de cromo sobre o status dos nutrientes na planta foi o baixo nível de nitrogênio na planta com sintomas específicos de cromo. Portanto, um efeito do cromo foi a produção de deficiência de nitrogênio. Outras evidentes mudanças foram o aumento na concentração de fosfato no extrato de tecido (HUNTER e VERGANO, 1953, p. 767).

Quanto ao manganês, verificaram que as plantas que receberam solução nutritiva contendo 0 ppm manganês apresentavam 85 ppm de manganês na massa seca foliar e não possuíam nenhum sintoma. Permanecendo normais com soluções contendo até 100 ppm de manganês. Com 150 ppm (na planta, 3.600 ppm) e 200 ppm de manganês na solução

ocorreu um ligeiro grau de clorose difusa em algumas folhas, ocorrendo também em algumas extremidades foliares coloração vermelha e necroses. Estes sintomas eram ligeiramente mais intenso nas plantas que recebiam 250 ppm de manganês (na planta, 5.400 ppm). Com 500 e 1.000 ppm de manganês na solução, as plantas eram atrofiadas e cloróticas (mosqueadas) e as extremidades das folhas eram freqüentemente marrom-avermelhadas e também ocorriam necrose-necróticas sobre outras partes da folha. Com concentrações de até 100 ppm na solução, as raízes das plantas eram normais. Já com altas concentrações, eram marrom-escuras e atrofiadas. O manganês foi igualmente menos ativo que o zinco na produção de clorose e sintomas específicos (HUNTER e VERGANO, 1953, p. 769).

Altas concentrações de manganês nas folhas foram associadas com toxidez de manganês. A clorose de níquel (mas não necroses) foi ligeiramente aumentada por quantidades excessivas de manganês na solução nutritiva, porém o teor de níquel das folhas não foi afetado. Analisando os extratos de caule observaram somente pequenas mudanças no teor de macronutrientes, incluindo um aumento no teor de fosfato com concentrações tóxicas de manganês (HUNTER e VERGANO, 1953, p. 770).

Quando as plantas receberam concentrações de até 50 ppm de molibdênio na solução nutritiva (na planta, 480

ppm), estas apresentavam-se normais, embora a este nível algumas apresentassem uma ligeira clorose difusa. Recebendo 100 ppm era comum uma ligeira clorose e as extremidades das folhas eram freqüentemente amarelo-avermelhadas. Com 200 ppm (na planta, 1.540 ppm), ocorreu moderada clorose, sendo comum as extremidades das folhas apresentarem-se amarelo-avermelhadas. As raízes eram ligeiramente menores do que as normais com soluções nutritivas contendo concentrações de molibdênio até 100 ppm, sendo consideravelmente menores com 200 ppm. Os efeitos tóxicos do molibdênio eram específicos e estavam associados, assim como a clorose e queda da produção, com altas concentrações de molibdênio na massa seca. Somente os mais altos níveis de molibdênio alteravam fisicamente o status dos macronutrientes da planta, sendo que a principal alteração era verificada na redução do status de nitrogênio (HUNTER e VERGANO, 1953, p. 770).

Decorridos 40 dias de fornecimento de uma solução nutritiva contendo diferentes concentrações de níquel às plantas de aveia (var. Victory), estes mesmos autores analisaram o teor de níquel nas folhas e observaram que as plantas que receberam a concentração de 0 ppm de níquel na solução nutritiva continham 3,8 ppm de níquel na massa seca foliar e não apresentavam nenhum sintoma. Entretanto, as plantas que receberam solução nutritiva com concentração de 1 ppm, continham 50 ppm de níquel na massa seca foliar e apresentavam um

grau de sintoma clorótico muito baixo. As folhas de todas as plantas que receberam solução nutritiva contendo níquel desenvolveram clorose difusa e necrose em forma de faixas brancas longitudinais. O teor de níquel nas folhas das plantas foi considerável, mesmo onde a concentração de níquel na solução nutritiva era baixo. Fornecendo solução nutritiva com 5 ppm de níquel, as plantas de aveia apresentavam 196 ppm de níquel na massa seca foliar e o crescimento era extremamente reduzido. Os efeitos mais evidentes do níquel sobre o teor de macronutrientes dos extratos de caule foram o aumento no teor de fosfato e, com altas concentrações de níquel na solução, um decréscimo no nitrato (HUNTER e VERGANO, 1953, p. 762, 765). Eles não constatarem a redução do grau dos sintomas de níquel (clorose e necrose) na aveia, quando a solução nutritiva, contendo 2,5 ppm de níquel, recebeu concentrações de até 5 ppm de molibdênio, no entanto o grau de necrose era intensificado quando as concentrações de molibdênio ultrapassavam 5 ppm (HUNTER e VERGANO, 1953, p. 772).

Finalmente quanto ao zinco, constatarem que as plantas de aveia que não receberam zinco através da solução nutritiva, apresentavam 140 ppm de zinco na massa seca foliar e não apresentavam nenhum sintoma. Com 10 ppm de zinco na solução, as plantas continuavam normais e com 25 ppm, apresentavam 1.700 ppm de zinco

na massa seca foliar e eram ligeiramente cloróticas (clorose difusa). Com 100 e 150 ppm de zinco na solução, as plantas eram atrofiadas e muito cloróticas, sendo que diversas extremidades foliares apresentavam-se vermelho-amareladas. As raízes eram normais quando as concentrações de zinco na solução eram de 75 ppm ou menos, porém eram pequenas com 100 (correspondia a 7.500 ppm de zinco na massa seca foliar) e 150 ppm. Contudo, quando a concentração de zinco na solução nutritiva era suficientemente alta, os efeitos tóxicos do zinco manifestavam-se na produção de clorose. Eles também observaram que concentrações relativamente altas de zinco na solução nutritiva afetavam somente os sintomas cloróticos produzidos por 2,5 ppm de níquel (na solução), e como o teor de níquel das folhas de aveia permanecia inalterado pela inclusão de zinco na solução era provável que o efeito de zinco e níquel fosse aditivo. O vigor das plantas era seriamente afetado somente por altas concentrações de zinco (na solução, 100 ppm e na planta, 7.500 ppm). Repetidamente, o principal efeito sobre o teor de macronutrientes era um aumento no teor de fosfato (HUNTER e VERGANO, 1953, p. 768 - 769).

Segundo HUNTER e VERGANO (1953, p. 765 - 766), os sintomas típicos de toxidez de cobalto nas plantas de aveia são, em resumo, extensa clorose interneval e necrose em faixas longitudinais brancas menos extensa.

Apesar dos sintomas de toxidez do cobalto e níquel

serem semelhantes, eles podem ser diferenciados por:

- a) uma clorose proeminente internerval, enquanto que no níquel é freqüentemente difusa;
- b) uma necrose após o modelo clorótico ocorrendo em faixas mais estreitas que o níquel;
- c) um desenvolvimento necrótico mais vagaroso que o níquel e mais vagaroso que a toxidez geral, de maneira que um baixo grau de necrose pode ser associado com plantas de má qualidade apresentando folhas estreitas.

Os níveis tóxicos de cobre também são capazes de provocar uma clorose proeminente em faixa longitudinal, enquanto que o cromo, o zinco, o manganês e o molibdênio provocam uma clorose em forma difusa (HUNTER e VERGANO, 1953, p. 771).

Quanto a ordem de atividade dos elementos na produção de clorose na aveia, HUNTER e VERGANO (1953, p. 761) ressaltam o  $Ni > Cu > Co > Cr > Zn > Mo > Mn$ . Esta ordem, segundo eles também é relativa a redução da produção e é similar a ordem de estabilidade dos complexos metálicos. Além disso, comentam (p. 773) que os elementos traços podem ocasionar deficiência de ferro, devido a substituição do ferro pelo elemento traço em algum composto essencial e a remoção do ferro da solução nos tecidos pela formação de um complexo orgânico férrico-ferroso.

Ainda de acordo com HUNTER e VERGANO (1953, p. 774 - 775), a diagnose da toxidez dos metais pesados pela consideração dos sintomas visuais e a composição do tecido foliar não é difícil, com a possível exceção do cromo. No caso do níquel e do cobalto, além das suaves diferenças visuais que ocorre, uma alta concentração de cobalto na planta é indispensável para indicar a toxidez do cobalto. Para diagnóstico, admitem que um nível relativamente baixo de cromo nas folhas reflete em um vigor reduzido, e as plantas de aveia (com estágio de crescimento de 40 dias) contendo mais que 1 ppm de cromo na massa seca foliar são suspeitas de estarem intoxicadas, embora não apresentem sintomas. A diagnose da interação entre níquel e cromo é difícil, a menos que a ação do cromo seja muito intensa. Em síntese, a planta de aveia é um adequado indicador, especialmente onde se suspeita da toxidez de níquel, pois é relativamente susceptível e mostra sintomas característicos.

Assim como a toxidez, a deficiência nutricional também pode se manifestar nas plantas que se desenvolvem em solos antropomórficos (PREVEDELLO, 1989, f. 3). Os sintomas mais freqüentes de deficiência é a clorose, porém este sintoma não pode ser generalizado, pois pode ocorrer características que são totalmente referentes a um determinado elemento (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1985, p. 59).

FINCK (1956, p. 392, 395), trabalhando com a



distribuição temporal da necessidade de manganês na cultura de aveia, verificou que a fase crítica de maior necessidade era aos 30-70 dias após a semeadura, com uma máxima ocorrendo aos 40-60 dias. Segundo ele, neste período é sintetizado a maior parte do tecido fotossintético ativo, havendo um aumento na produção de matéria seca. Este autor também verificou que um bom fornecimento de manganês dos 0-30 dias, após a semeadura, não impediu o aparecimento de manchas secas, porém amenizou o sintoma e a redução da produção.

Ao trabalhar com duas variedades de aveia, Sol II em 1960 e Örn em 1962, conduzidas em vasos cilíndricos de PVC, contendo solos única e severamente deficientes em manganês, BOKEN (1969, p. 311, 313, 319 ) constatou que, nestes solos, acentuado sintoma de deficiência de manganês manifestava-se inicialmente no período de crescimento. Assim, os primeiros sintomas de deficiência de manganês, em ambos os experimentos, foram observados 30 dias após a semeadura, época em que a planta apresentava-se com 2-3 folhas.

Comparando algumas diferentes cultivares de trigo, aveia e cevada, que cresceram cultivadas em vaso sobre um solo deficiente em manganês, NYBORG (1970, p. 198) verificou, com base nas produções e sintomas foliares, que a aveia era mais sensível a deficiência de manganês, o trigo menos sensível e a cevada tolerante. Todas as quatro cultivares de aveia apresentaram

pequenas manchas cinza e as produções foram enormemente aumentadas com a adição de manganês. As quatro cultivares de aveia também demonstraram um grande intervalo na sensibilidade (Tabela 12). Glen foi menos sensível, sendo Exeter a próxima, seguida por Victory e Abegweit.

TABELA 12 - PRODUÇÃO, CONCENTRAÇÃO DE MANGANES E SINTOMAS DE DEFICIÊNCIA EM PLANTAS DE AVEIA QUE CRESCEM SOBRE SOLOS, COM E SEM ADIÇÃO DE MANGANES.

Cultivar	Tratamento	Produção de plantas (g/vaso)*	Concentração de Mn nas plantas (ppm)	Intensidade dos sintomas foliares
Aveia Glen	nada	4,59 a	12	moderado
	Mn	7,17 b	43	nenhum
Aveia Exeter	nada	3,14 a	10	severo
	Mn	6,34 b	30	nenhum
Aveia Victory	nada	3,01 a	8	severo
	Mn	6,72 b	34	nenhum
Aveia Abegweit	nada	2,57 a	11	muito severo
	Mn	6,87 b	39	nenhum

FONTE: NYEBORG (1970, p. 199).

NOTA: \* para cada cultivar, as produções foram significativamente diferentes ao nível de 5%, quando não seguidas pela mesma letra.

Devido a falta de literatura específica, abordando a cultura da aveia e os metais pesados, comentaremos alguns sintomas de deficiência de forma genérica.

Os sintomas de deficiência de cobre, segundo MALAVOLTA (1980, p. 180), normalmente ocorrem nas

folhas mais novas. Nos cereais, estas folhas tornam-se mais estreitas, retorcidas e com as pontas brancas e dependendo da espécie, as folhas podem ficar verde-azuladas, flácidas e apresentar tamanho maior. A nível fisiológico há uma diminuição na síntese de proteínas, devido seu papel como cofator para a síntese de enzimas, do DNA e do RNA, uma diminuição no teor de açúcares redutores e aumento no de ácidos orgânicos (MALAVOLTA, 1980, p. 181).

Com relação ao manganês, observa-se que os sintomas de deficiência variam muito de uma espécie para outra. Normalmente as folhas novas apresentam clorose internerval, onde as nervuras formam uma rede verde sobre fundo amarelo, este sintoma difere do de deficiência de ferro por formar um reticulado grosso, enquanto que o ferro forma um reticulado fino (EPSTEIN, 1975, p. 61; MALAVOLTA, 1980, p. 192). Nas folhas de aveia podem ocorrer manchas ou faixas necróticas (faixas cinzas) (EPSTEIN, 1975, p. 61). Em casos severos de deficiência de manganês as plantas ficam anãs (EPSTEIN, 1975, p. 61).

Já os sintomas iniciais de deficiência de molibdênio nas plantas ocorrem geralmente nas folhas velhas ou de meia idade fisiológica, sendo caracterizado por uma clorose que lembra a falta de nitrogênio e encurvamento, em alguns casos agudos a lâmina foliar não se forma e apenas a nervura principal está presente (MALAVOLTA, 1980, p. 178). A respeito do

zinco, MALAVOLTA (1980, p. 198, 199), cita que os sintomas de deficiência promovem o encurtamento dos internódios e a produção de folhas novas, pequenas, cloróticas e lanceoladas, podendo aparecer tonalidades roxas no caule e nas folhas. Havendo também desarranjos nos cloroplastos, devido a diminuição nos grana e o aparecimento de vesículas. A nível fisiológico, as plantas deficientes apresentam grande diminuição no nível de RNA, resultando diminuição na síntese de proteínas e conseqüentemente dificuldade para a divisão celular.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 COLETA DO MATERIAL

Para este nível de investigação, foram utilizados a unidade de solo classificada por SOUZA et al. (1988) como LATOSSOLO VERMELHO ESCURO ALICO A moderado textura muito argilosa fase floresta subtropical perenifólia, os finos de xisto e o xisto retortado, todos retirados da área da usina de xisto de São Mateus do Sul, PR, Brasil.

O material de solo, para constituir o substrato principal, foi coletado a 5 km ao norte da área de mineração, em direção a São João do Triunfo, na face do perfil do solo acima citado na proporção de 60 kg do horizonte A e 60 kg do horizonte B. Esta face apresentava aproximadamente 1 m de largura.

Com relação aos finos de xisto e xisto retortado, estes foram coletados dos depósitos do pátio de estocagem, de acordo com suas especificações, na proporção de 60 kg de cada um destes materiais e acondicionados.

Posteriormente, todos estes materiais foram enviados para o Institut für Bodenforschung und Baugeologie da Universität für Bodenkultur em Viena, na

Aústria, sendo submetidos a análises mineralógica, física, química e biológica.

### 3.2 ANALISE QUIMICA DA UNIDADE DE SOLO CLASSIFICADA COMO LATOSSOLO VERMELHO ESCURO ALICO.

Esta análise foi realizada em 1988 pelo Engenheiro Agrônomo Mestre Adilson dos Anjos, de acordo com as metodologias utilizadas na rotina do Laboratório de Fertilidade do Solo, da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.

### 3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

Chegando os materiais de solo, constituídos pelos horizontes A e B do solo classificado como Latossolo Vermelho Escuro Alíco, e de rejeitos da mineração, constituídos por finos de xisto e xisto retortado, ao **Institut für Bodenforschung und Baugologie da Universität für Bodenkultur**, em Viena, na Áustria, houve a preparação das amostras segundo o princípio metodológico proposto por BLUM et al. (1989, p. 50 - 51).

Assim sendo, o material de solo foi seco ao ar, passado em peneira de malha de 2 mm e homogeneizado.

Enquanto que o material de rejeito da mineração foi seco ao ar, moído em moedor de ágata, por 3 minutos e homogeinizado.

### 3.4 AVALIAÇÕES EFETUADAS

#### 3.4.1 Determinação da umidade dos materiais

Realizado o preparo das amostras, tomou-se 5 g de todos os materiais para determinação da porcentagem de umidade. Esta determinação baseia-se em submeter os materiais a uma temperatura de 105°C por 1 hora, permanência de 40 minutos no dessecador, seguindo-se a pesagem. Com este procedimento obteve-se as seguintes fórmulas:

$$a) \% MS = \frac{PS}{PU} \times 100$$

onde: % MS = porcentagem de matéria seca;

PS = peso seco;

PU = peso úmido.

$$b) F = \frac{100}{\% MS}$$

onde: F = fator de correção para a umidade dos materiais seco ao ar.

Assim, realizou-se a correção dos teores dos elementos, obtidos na digestão total dos materiais

acima citados, multiplicando-os por este fator.

#### 3.4.2 Análise mineralógica

A seguir, os materiais de solo e de rejeitos da mineração foram submetidos a análise mineralógica qualitativa por meio de difractometria de raio-X. Tal análise foi executada pelo Engenheiro Agrônomo Doutor Ottner do Institut für Bodenforschung und Baugeologie.

#### 3.4.3 Análise física

A única característica física do solo avaliada foi a determinação da composição granulométrica, sendo realizada de acordo com a metodologia citada por BLUM et al. (1989, p. 52-54). Esta metodologia subdivide a areia em areia grossa (2,0 - 0,63 mm), areia média (0,63 - 0,2 mm) e areia fina (0,2 - 0,063 mm), bem como o silte em silte grosso (0,063 - 0,02 mm), silte médio (0,02 - 0,0063 mm) e silte fino (0,0063 - 0,002 mm). Baseia-se na tamisação e sedimentação, emprega solução de pirofosfato de sódio 0,1 M como agente químico dispersante e agitação por 6 horas. A argila foi determinada pelo método da pipeta.



#### 3.4.4 Análises químicas

Os materiais de solo e de rejeitos da mineração também foram submetidos às seguintes análises e quantificações químicas:

a) pH em  $H_2O$  e em  $CaCl_2$  0,01 M

Ambos foram determinados em soluções que apresentavam relação de 1:2,5, em potenciômetro marca WTW - pH METER, seguindo a metodologia de BLUM et al. (1989, p. 56 - 57).

b) Condutividade elétrica

A condutividade elétrica foi determinada segundo a metodologia de BLUM et al. (1989, p. 73 - 74). Esta baseia-se no princípio de que a água é capaz de extrair sais ligeiramente solúveis, tais como sulfatos, fluoretos, cloretos, boratos. Assim, utilizou-se na determinação a relação de 1:5 e o aparelho WTW - CONDUTOMETER LF 191.

c) Carbono total (C.total)

Determinado de acordo com a metodologia de BLUM et al. (1989, p. 57 - 58). Esta metodologia fundamenta-se na incineração do material em forno de indução com  $O_2$  e detecção do  $CO_2$  através de raios infravermelhos. O aparelho utilizado foi LEYBOLD-HERAUS CSA 2002.

d) Carbonatos ( $CaCO_3$ )

Esta determinação foi realizada de acordo com a metodologia de BLUM et al. (1989, p. 62-64) e

fundamenta-se na destruição dos carbonatos através do HCl diluído em água destilada, na proporção de 1:2 e na determinação volumétrica do  $\text{CO}_2$ , que se desprende durante a reação do ácido com o solo, sob determinada temperatura e pressão atmosférica, pelo aparelho SCHEIBLER.

e) Carbono inorgânico (C.inorg.)

A determinação do carbono inorgânico baseia-se na quantificação do carbono contido no carbonato. Assim, de acordo BLUM et al. (1989, p. 58), após a determinação dos teores de carbonato, obtem-se os teores de carbono inorgânico pela seguinte fórmula:

$$\% \text{ C.inorg.} = 0,12 \times \% \text{ Carbonato}$$

f) Carbono orgânico (C.org.) e matéria orgânica (M.O.).

Os teores de carbono orgânico e de matéria orgânica das amostras foram obtidos, segundo BLUM et al. (1989, p. 58), pelas seguintes fórmulas:

$$\% \text{ C.org.} = \% \text{ C.total} - \% \text{ C.inorg.}$$

$$\% \text{ M.O.} = 1,742 \times \% \text{ C.org.}$$

g) Enxofre total (St.)

Determinado de acordo com a metodologia de BLUM et al. (1989, p. 61). Esta metodologia também se fundamenta na incineração do material em forno de indução com  $\text{O}_2$  e detecção do  $\text{SO}_2$  através de raios infravermelhos. O aparelho utilizado também foi LEYBOLD-HERAUS CSA 2002.

#### h) Nitrogênio total (Nt.)

O nitrogênio total foi determinado pelo método MACRO KEJDAHL de acordo com BLUM et al. (1989, p. 59 - 60).

Após realização de todas estas determinações, os mesmos materiais de superfície e de rejeitos da mineração foram submetidos a digestão total em fusão com NaOH, segundo KÖSTER (1979, p. 26-37) (Anexo 1), sendo determinado quantitativamente os seguintes elementos cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, molibdênio e zinco por espectrometria de emissão de plasma, utilizando o aparelho DCP SPEKTRASPAN 3.

#### 3.4.5 Avaliação biológica

A fim de avaliar a influência dos resíduos da mineração de xisto nas plantas resolveu-se realizar um experimento com a cultura da aveia preta (*Avena strigosa* Schreber, var. Fläm nova).

##### 3.4.5.1 Instalação, tratamentos, delineamento experimental, condução do experimento.

Este experimento foi instalado em 12 de setembro de 1990, na casa de vegetação do Institut für Pflanzenbau

da **Universität für Bodenkultur**, em Viena, na **Aústria**, sendo montado em delineamento de blocos ao acaso, com tratamentos em ensaio fatorial 4X2, ou seja, 4 substratos diferentes, 2 soluções de rega distintas (água deionizada e solução nutritiva) em 4 repetições, somando um total de 32 parcelas. As parcelas foram constituídas por vasos brancos de polietileno, com capacidade de 1 kg de material, sendo distribuídos aleatoriamente em 4 blocos distintos (Figura 1). Cada vaso comportou um volume total de 800 g de substrato. Para o enchimento dos vasos foi utilizado material de solo, constituído pelos horizontes A e B do Latossolo Vermelho Escuro Alico, finos de xisto em estado natural e macerado e xisto retortado, realizando misturas em diferentes proporções de peso, obtendo 4 substratos distintos:

- S1) 100% Solo ( 50% Hor. A + 50% Hor. B), controle;
- S2) 50% Solo (25% de Hor. A e de B) + 50% de finos de xisto macerado;
- S3) 50% Solo (25% de Hor. A e de B) + 50% de finos de xisto natural;
- S4) 50% Solo (25% de Hor. A e de B) + 50% de xisto retortado.

Faz-se necessário explicar que os finos de xisto macerado foram obtidos através da maceração do xisto fino natural em cápsula de ágata, utilizando pistilo também de ágata. Estes foram macerados até obter-se uma

granulometria de 2 a 3 mm.

Estes 4 substratos distintos, acima citados, foram submetidos a determinação de pH em  $H_2O$  e em  $CaCl_2$  0,01 M. Constatado o baixo pH destes substratos foi determinado a necessidade de  $CaCO_3$  para corrigir o pH ao valor 7, utilizando-se a metodologia de GOY e ROSS (1937). Assim, a quantidade necessária de  $CaCO_3$  (p.a.) foi de 3,20 g para o substrato S1; 1,05 g para o substrato S2; 1,16 g para o substrato S3 e 1,32 g para o substrato S4. Sendo que, esta correção referiu-se às 800g de substrato contidas em cada vaso. Os vasos permaneceram incubados com o  $CaCO_3$  durante 7 dias. Concluído este prazo foi realizado a semeadura da aveia preta. Nesta ocasião, cada vaso recebeu 15 sementes de aveia preta, sendo umedecido até a metade do valor da capacidade de campo. Após a semeadura, as regas tornaram-se diárias com água deionizada e solução nutritiva, conforme fosse o tratamento, observando o limite de 80% da capacidade de campo. Cada litro desta solução nutritiva continha 10 ml de  $KNO_3$  0,1 N, 1 ml de  $Ca(NO_3)_2$  0,1 N, 20 ml de  $Ca(H_2PO_4)_2$  0,2 N e 1 ml de  $MgSO_4$  0,1 N e apresentava pH igual 4,0. Sete dias após a germinação, realizou-se o raleio das plantas, deixando apenas 10 plantas por vaso.

#### 3.4.5.2 Coleta do vegetal, preparo das amostras e avaliações realizadas.

Decorridos 47 dias do desenvolvimento da cultura (Figura 2) houve a determinação, por tratamento, da altura média das plantas de aveia preta. A seguir, separou-se a parte aérea da parte radicular, por meio de uma tesoura em aço inox, sendo ambas as partes individualizadas por parcela.

A parte aérea foi lavada com  $H_2O$  deionizada, enxugada com papel de filtro e conduzida à secagem a  $70^{\circ}C$  por 48 horas. Após este período foi determinada a massa seca foliar. Como a quantidade de matéria seca foliar obtida era insuficiente para ser moída por meio de moedores específicos, esta foi finamente picada com o auxílio de uma tesoura em aço inox e armazenada em recipientes de vidro vedados e etiquetados.

Do material foliar armazenado foi retirado amostras de 0,500 g e submetidas a digestão total com extração em  $HNO_3$  e  $HClO_4$ , ambos p.a., na proporção respectiva de 5:1 (EDELBAUER, 1978, p. 83-94) (Anexo 2). Realizada a extração foi determinado quantitativamente por espectrometria de emissão de plasma, utilizando o aparelho DCP SPEKTRASPAN 3, os seguintes elementos: cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, molibdênio, níquel e zinco.

#### 3.4.6 Determinação do pH do substrato após cultivo

Ao final do experimento, após remoção de todo o material vegetal, o substrato de cada vaso foi seco ao ar e passado por peneira de malha de 2 mm, sendo determinado, individualmente por parcela, o valor de pH em  $H_2O$  e em  $CaCl_2$  0,01 M.

### 3.5 ANALISE ESTATISTICA

A análise estatística dos dados foliares foi realizada no Centro Nacional de Pesquisa de Florestas, em Colombo, PR., Brasil.

Esta análise baseou-se em um delineamento de blocos ao acaso, com quatro repetições e com os tratamentos arranjados fatorialmente. Os fatores estudados foram: substrato, quatro tipos - solo, solo + finos de xisto macerado, solo + finos de xisto natural, solo + xisto retortado; solução de rega, sendo duas soluções - água deionizada e solução nutritiva, enquanto que as variáveis analisadas foram: altura, massa seca, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, molibdênio, níquel, zinco.

A variável cromo foliar perdeu duas unidades experimentais, devido a contaminação do material foliar. Esta contaminação pode ter ocorrido na fase de preparo das amostras e/ou durante a extração. Devido a

isto, estas duas unidades experimentais foram estimadas de acordo com GOMES (1990, p. 67-71).

Inicialmente em todas as variáveis, testou-se a homogeneidade das variâncias dos tratamentos através do teste de Bartlett (STEEL e TORRIE, 1960, p. 347-349). Quando o teste revelava falta de homogeneidade entre as mesmas, procedia-se a transformação dos dados.

Assim, na análise foliar houve a seguinte transformação:

$$A \cdot x^{(1-B)} + K$$

onde:

a)  $A = 1$ ,  $B = 2$ ,  $K = 0$ , para o ferro e o níquel;

b)  $A = 1$ ,  $B = 3$ ,  $K = 0$ , para o cobre;

c)  $A = 10.000$ ,  $B = 3$ ,  $K = 0$ , para o manganês.

Nas situações em que o teste de BARTLETT acusou homogeneidade nas variâncias, realizou-se a análise da variância e as médias foram comparadas pelo teste de TUKEY, ao nível de 5% de probabilidade.

Posteriormente, houve o estudo de correlação e de regressão foliares.

Os resultados da ANOVA foram obtidos através do programa SANEST (Sistema de Análise Estatística) em equipamento digital, enquanto que o teste de BARTLETT e o estudo de correlação e de regressão foram obtidos através do programa STATGRAPHICS (Statistical Graphics System) versão 2.6.



FIGURA 1 - DISPOSIÇÃO DO EXPERIMENTO NA CASA DE VEGETAÇÃO DO INSTITUT FÜR PFLANZENBAU DA UNIVERSITÄT FÜR BODENKULTUR, EM VIENA, NA ÁUSTRIA.

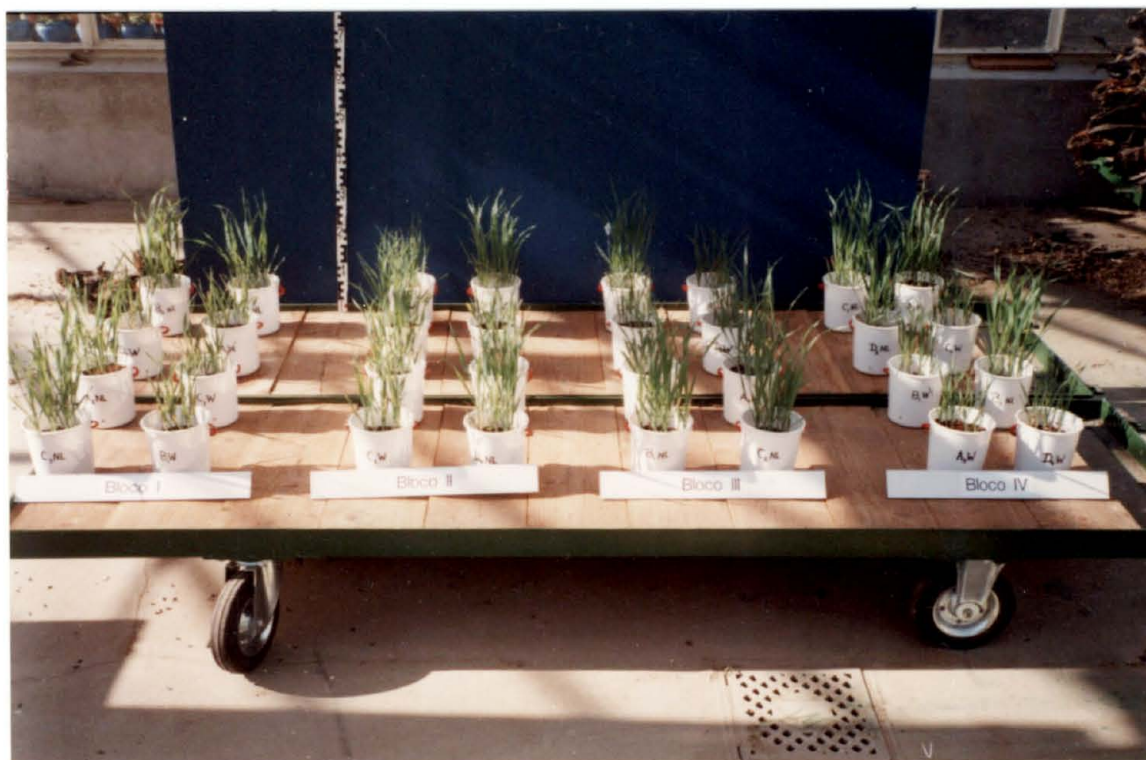


FIGURA 2 - DESENVOLVIMENTO DA CULTURA DE AVEIA PRETA,  
VAR. FLÂM NOVA 47 DIAS APOS A SEMEADURA.



#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo será apresentado de forma a primeiro caracterizar os materiais que constituíram o substrato de desenvolvimento da cultura *Avena strigosa* Schreber, var. Fläm nova. Posteriormente serão apresentados e discutidos os resultados da avaliação nutricional da cultura, esta por sua vez abrangerá a parte foliar. A seguir, comentar-se-á as correlações e regressões realizadas entre os metais pesados estudados, ocorrentes na matéria seca foliar.

##### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS QUE CONSTITUÍRAM O SUBSTRATO

A caracterização química da unidade Latossolo Vermelho Escuro Alíco, segue o modelo estabelecido pelo Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR) e encontra-se no Anexo 3. As demais caracterizações seguirão o modelo adotado pelo Institut für Bodenforschung und Baugeologie da Universität für Bodenkultur em Viena, na Áustria.

#### 4.1.1 Caracterização mineralógica

Analisando a Tabela 13, constata-se que na composição mineralógica dos horizontes A e B, da unidade Latossolo Vermelho Escuro Alíco, predominam minerais que são mais resistentes ao intemperismo, conforme informação apresentada por CRITÉRIOS...(1988, p. 19), estando também de acordo com EMBRAPA/SNLCS (1984, p.136).

Comparando a composição mineralógica dos finos de xisto (Tabela 13) com a dos folhelhos pirobetuminosos, estudados por BIGARELLA (1971, p. 30), anteriormente tratados na Tabela 1, observa-se que são praticamente idênticas. Quanto a composição mineralógica do xisto retornado, verifica-se que esta difere um pouco da dos folhelhos pirobetuminosos.

TABELA 13 - COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA QUALITATIVA DOS HORIZONTES A E B DA UNIDADE LATOSSOLO VERMELHO ESCURO ALICO, FINOS DE XISTO E XISTO RETORTADO.

Minerais	A-Horizonte	B-Horizonte	Finos de xisto	Xisto retortado
Quartzo	++	++	++	++
Feldspato	-	-	++	-
Mica	+	+	+	+
Dolomita	-	-	-	-
Calcita	-	-	+	+
Gibbsita	++	++	-	-
Hematita	++	++	-	-
Clorita	+	+	+	+
Pirita	-	-	++	++
Pirrotina	-	-	-	++

NOTA: ++ = Constituição principal  
 + = Constituição secundária  
 - = Não existente

#### 4.1.2 Caracterização física

A Tabela 14 apresenta a composição granulométrica, em porcentagem de peso, da unidade Latossolo Vermelho Escuro Alico. Sendo possível observar que a fração argila predomina extraordinariamente sobre as demais. Tal fato, faz com que este solo apresente uma textura muito argilosa, concordando com CRITÉRIOS... (1988, p. 34).

TABELA 14 - COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA, EM PORCENTAGEM DE PESO, DA UNIDADE LATOSSOLO VERMELHO ESCURO ALICO.

Horizontes	Areia			Silte			Argila
	grossa	média	finas	grosso	médio	fino	%
	%			%			
A	0,76	0,88	1,47	9,92	5,30	5,08	76,60
B	0,79	0,76	1,31	7,57	5,58	3,55	80,70

#### 4.1.3 Caracterização química

Os valores de pH em  $H_2O$  e em  $CaCl_2$  0,01 M (Tabela 15) encontrados nos horizontes A e B revelam que o solo em estudo apresenta uma acidez muito alta, quando comparados aos níveis estabelecidos por OLEYNIK et al. (1989, p. 1).

Com relação aos finos de xisto e xisto retornado, observa-se (Tabela 15) que estes materiais apresentam certa alcalinidade. A alcalinidade do xisto retornado deve-se a destruição dos carbonatos, durante o processamento do xisto e a formação de minerais silicatados (REDDY e LINDSAY, 1986, p. 4).

TABELA 15 - VALORES DE pH EM H<sub>2</sub>O E EM CaCl<sub>2</sub> 0,01 M, DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA, DE ENXOFRE TOTAL E DE NITROGENIO TOTAL CORRESPONDENTES AOS MATERIAIS DE SOLO E DOS RESÍDUOS DA MINERAÇÃO.

Amostra	pH H <sub>2</sub> O	pH CaCl <sub>2</sub> 0,01M	Condutividade elétrica mmhos/cm/25°C	St. % de massa seca	Nt. % de massa seca
Horizonte A	4,6	3,9	0,03	0,00	0,19
Horizonte B	4,9	4,0	0,02	0,00	0,12
Finos de xisto	7,9	7,3	0,38	4,46	0,37
Xisto retornado	7,3	6,9	0,68	4,02	0,32

Quanto a condutividade elétrica (Tabela 15) encontrada nos horizontes A e B do Latossolo Vermelho Escuro Alíco, esta encontra-se abaixo de 4 mmhos/cm a 25°C. Assim, o presente solo não apresenta o atributo diagnóstico de salinidade, de acordo com CRITÉRIOS... (1988, p. 5).

Diversos pesquisadores verificaram a alta salinidade do xisto retornado. REDENTE et al. (1982, p. 114), constataram que o xisto retornado de Paraho apresentava uma condutividade elétrica de 25 mmhos/cm a 25°C logo após a retortagem, 7,0 mmhos/cm a 25°C três meses após a retortagem e 4,7 mmhos/cm a 25°C após três períodos de cultivo. Estes valores foram considerados altos e indicadores de altos níveis de sais solúveis. Extrapolando esta informação para o dado de condutividade obtido, percebe-se que este encontra-se

muito abaixo dos valores acima referidos. Portanto, os xistos retortados oriundos de São Mateus do Sul não apresentaram altos níveis de sais solúveis, o que pode estar relacionado ao processo de retortagem a que são submetidos.

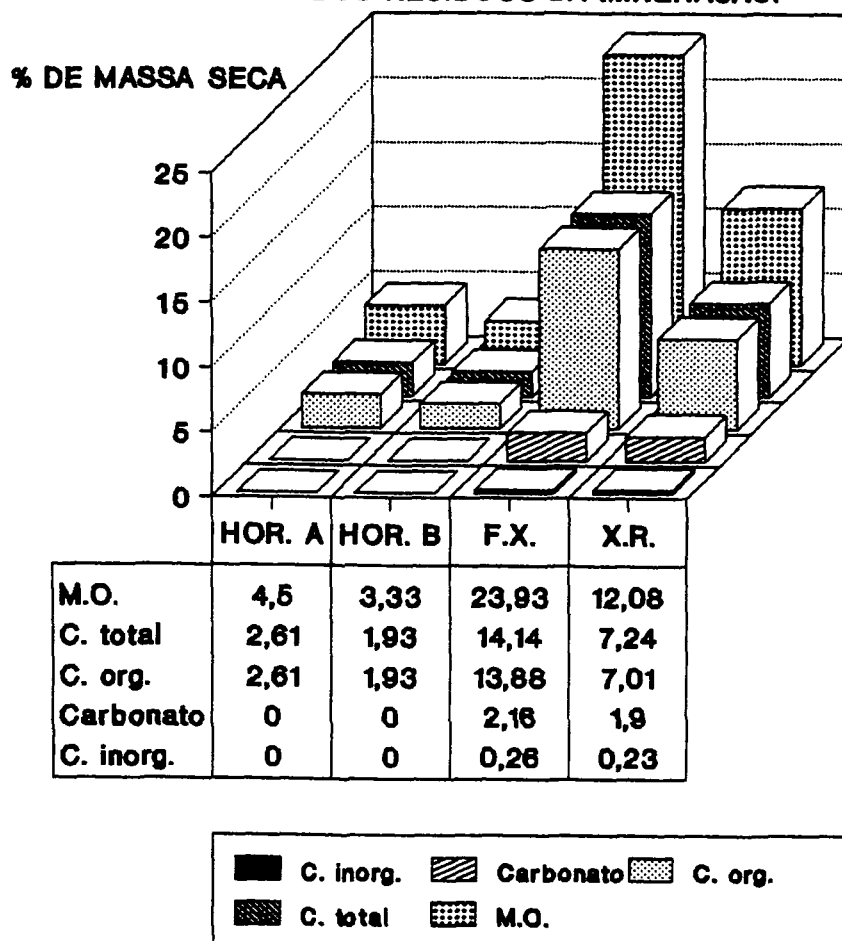
Com relação aos altos teores de enxofre encontrados nos finos de xisto e xisto retortado (Tabela 15), estes são atribuídos a constituição mineralógica dos mesmos. Segundo a PETROBRAS (19--), o xisto retortado conserva cerca de 65% do enxofre originalmente presente no xisto cru.

Os valores de matéria orgânica (M.O.), carbono total (Ct.), carbono orgânico (Corg.), carbonato ( $\text{CaCO}_3$ ) e carbono inorgânico (Cinorg.) dos materiais de solo e de rejeitos da mineração são apresentados na Figura 3.

Neste gráfico é possível observar que o carbono analisado nos horizontes A e B do Latossolo Vermelho Escuro Alíco refere-se exclusivamente ao carbono oriundo de compostos orgânicos, entretanto nos finos de xisto e xisto retortado além da alta ocorrência de carbono orgânico observa-se uma pequeníssima contribuição da fração mineral.



**FIGURA 3 - VALORES DE CARBONOS TOTAL, ORGANICO, INORGANICO, CARBONATO E MATERIA ORGANICA REFERENTES AOS MATERIAIS DE SOLO E DOS RESIDUOS DA MINERACAO.**



NOTA: F.X.: Finos de xisto; X.R.: Xisto retornado;  
M.O.: Materia organica

O alto teor de carbono orgânico e a baixa ocorrência de carbono inorgânico nos finos de xisto está relacionado ao processo de formação dos folhelhos pirobetuminosos (DAVIS, 1978, p. 609) e conseqüentemente pode ser explicada pela composição mineralógica dos mesmos (BIGARELLA, 1971, p. 30). Este argumento também explica a presença de carbonatos tanto

nos finos de xisto quanto no xisto retortado.

No xisto retortado, a ocorrência de altos teores de carbono orgânico deve-se ao fato do processo de retortagem não conseguir converter a parte orgânica do xisto cru em outros produtos (PETROBRAS, 19--).

Comparando os níveis de carbono orgânico e de matéria orgânica, obtidos nos diferentes materiais, com os fornecidos por OLEYNIK et al. (1989, p. 1), constata-se que estes são superiores, respectivamente, a 1,40% e 2,40%. Em decorrência disto, tais materiais são classificados como portadores de altos níveis de carbono e de matéria orgânica.

A Tabela 16 apresenta os teores de metais pesados, determinados através da digestão total em fusão com NaOH, ocorrentes nos materiais de solo e de resíduos da mineração.

Analisando os teores de cádmio, chumbo, cobre, molibdênio, determinados nos horizontes A e B do Latossolo Vermelho Escuro Alico, nota-se que estes excedem a variação comum encontrada nos solos. Isto quando comparados com as informações de LINDSAY (1979, p. 7, 8). Além disso, observa-se que os teores de cádmio, chumbo, cobre e cromo são motivo de preocupação, pois excedem aos teores críticos no solo, citados por MENGEL e KIRKBY (1987, p. 603). Quanto aos teores de chumbo e cobre faz-se necessário um estudo pormenorizado, levando-se em consideração inclusive o

método de extração a ser utilizado, visto que os teores destes metais no horizonte A são elevadíssimos.

TABELA 16 - TEORES DE METAIS PESADOS OCORRENTES NOS MATERIAIS DE SOLO E DOS RESÍDUOS DA MINERAÇÃO.

Elemento	Horizonte A	Horizonte B	Finos de xisto	Xisto retornado
	em mg/kg de massa seca			
Cd	24,8	19,8	16,3	16,0
Co	33,5	42,2	24,3	50,0
Cr	114,0	105,0	56,1	43,0
Cu	2525,0	223,0	116,0	209,0
Fe	87755,0	103503,0	38015,0	37170,0
Mn	1145,0	666,0	342,0	337,0
Mo	31,0	28,5	28,6	20,0
Pb	2468,0	174,0	40,8	60,0
Zn	44,6	164,0	124,0	68,0

Observando os teores de elementos nos finos de xisto (Tabela 16) e comparando-os com os dados contidos na Tabela 1, referentes aos teores de elementos traços no folhelho pirobetuminoso de São Mateus do Sul, PR., Brasil, constata-se uma diferença muito grande nos teores encontrados para o cobre e o molibdênio. O teor de cobre obtido é praticamente o dobro do citado na tabela, enquanto que o teor de molibdênio é aproximadamente o quádruplo, entretanto comparando este teor de molibdênio com o encontrado por FRUCHTER *et al.* (1980, p. 1379) nos xisto de Paraho, U.S.A., observa-se que os teores são muito semelhantes.

Ao se comparar os dados obtidos neste trabalho com

os obtidos por FRUCHTER et al. (1980, p. 1379) e PATTERSON et al. (1988, p. 533), percebe-se que os xistos da região de São Mateus do Sul, PR., Brasil, são mais ricos em chumbo, cobalto, cobre, ferro e zinco do que os xistos ocorrentes na região de Paraho, U.S.A. e mais pobres em cromo e molibdênio do que os xistos das regiões de Condor e Rundle, **Queesland**.

Com relação ao xisto retortado da região de São Mateus do Sul, PR., Brasil, constata-se que este apresenta menores teores de chumbo, cobalto, cromo, molibdênio, zinco e maiores teores de cobre, ferro, manganês, quando comparados com os dados obtidos por FRUCHTER et al. (1980, p. 1377). Estas variações nos teores de elementos do xisto retortado, observadas de um país para outro, deve-se ao processo de retortagem a que é submetido o xisto.

A determinação do pH em  $H_2O$  e em  $CaCl_2$  0,01 M dos 4 substratos distintos, antes da semeadura da aveia preta, var. Flãm nova, é apresentada na Tabela 17.

Esta determinação revelou a necessidade de se corrigir o pH destes substratos com  $CaCO_3$  a um valor de 7,0, pois de acordo com MONEGAT (1991, p. 40), a aveia vegeta bem em solos apresentando pH de 5,0 a 7,0. Observando a Tabela 18, comprova-se que o objetivo foi atingido.

TABELA 17 - VALORES DE pH EM H<sub>2</sub>O E EM CaCl<sub>2</sub> 0,01 M DOS  
4 SUBSTRATOS DISTINTOS, ANTES DA SEMEADURA  
DA AVEIA PRETA, VAR. FLAM NOVA.

Substrato	pH H <sub>2</sub> O	pH CaCl <sub>2</sub> 0,01 M
100 % Solo (S1)	4,47	3,86
50% Solo + 50% F.X.M. (S2)	5,41	4,81
50% Solo + 50% F.X.N. (S3)	5,08	4,48
50% Solo + 50% X.R. (S4)	5,64	5,10

NOTA: F.X.N. = Finos de xisto natural  
F.X.M. = Finos de xisto macerado  
X.R. = Xisto retortado

TABELA 18 - DETERMINAÇÃO DO VALOR DE pH EM H<sub>2</sub>O E EM  
CaCl<sub>2</sub> 0,01 M PARA CADA SUBSTRATO,  
SUBMETIDO A DUAS SOLUÇÕES DE REGA, APOS O  
DESENVOLVIMENTO DA CULTURA DE AVEIA PRETA,  
VAR. FLAM NOVA.

Substrato/regá	pH H <sub>2</sub> O	STD	pH CaCl <sub>2</sub> 0,01M	STD
S1 W	5,8	0,03	5,2	0,05
S2 W	6,2	0,08	6,0	0,08
S3 W	5,6	0,07	5,4	0,09
S4 W	6,9	0,03	6,6	0,03
S1 NL	5,9	0,06	5,3	0,08
S2 NL	5,9	0,16	5,7	0,19
S3 NL	5,4	0,10	5,1	0,08
S4 NL	6,8	0,03	6,5	0,02

NOTA: Os dados constituem a média de 4 repetições  
S1 = 100% Solo (Controle)  
S2 = 50% Solo + 50% Finos de xisto macerado  
S3 = 50% Solo + 50% Finos de xisto natural  
S4 = 50% Solo + 50% Xisto retortado  
W = Rega com H<sub>2</sub>O deionizada  
NL = Rega com solução nutritiva  
STD = Desvio padrão

## 4.2 AVALIAÇÃO DO ESTADO NUTRICIONAL

Os resultados do teste de Bartlett de cada variável analisada são apresentados no Anexo 4, enquanto que a análise da variância das variáveis, o teste F, os coeficientes de variação e a média geral são apresentados no Anexo 5.

As médias das variáveis analisadas são apresentadas graficamente, sendo que estas referem-se as médias originais de 4 repetições, fornecidas pelo programa SANEST. Estes gráficos também apresentam a comparação de médias realizadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. Assim, as médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. A comparação das médias de substrato e de solução são apresentadas, respectivamente, na parte inferior do gráfico e na lateral direita do mesmo, enquanto que a comparação das médias dos tratamentos das variáveis que deram interação são apresentados na parte superior. Cabe também ressaltar, que as letras minúsculas são utilizadas para a comparação das médias dos substratos, enquanto que as maiúsculas para a comparação das médias das soluções.

#### 4.2.1 Altura

A altura das plantas de aveia preta foi influenciada pelos diversos substratos, no qual se desenvolveram, e pelas soluções de rega, a que foram submetidas, sendo comprovado estatisticamente pela significância do teste F ao nível de 1% (Anexo 5.1).

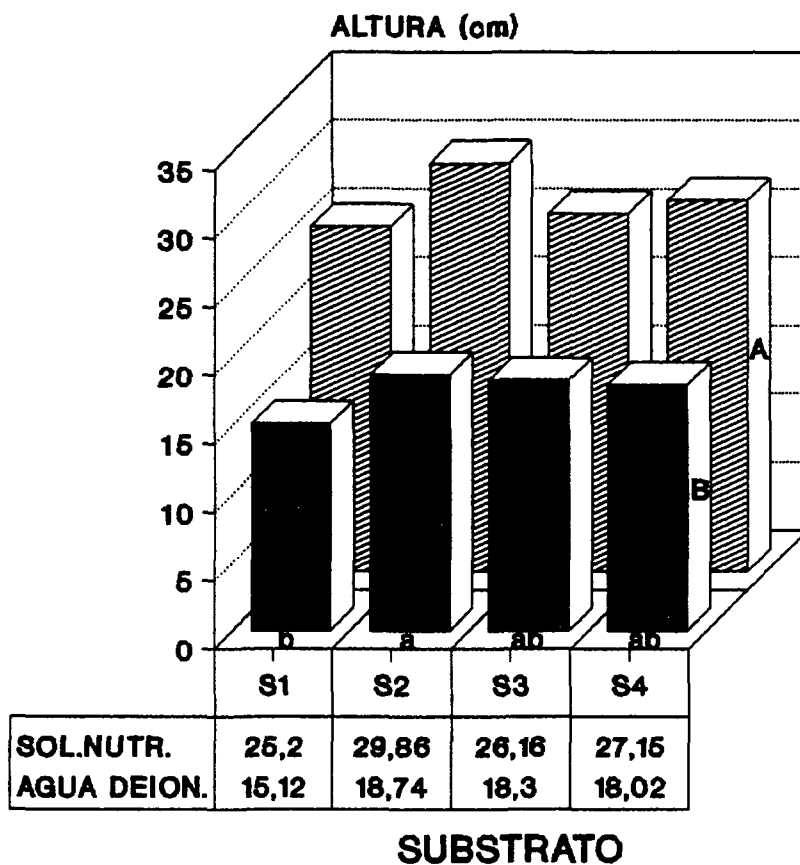
Observando a Figura 4, constata-se que as maiores alturas ocorreram nas plantas desenvolvidas no substrato S2 (solo + finos de xisto macerado), enquanto que as menores alturas ocorreram nas plantas desenvolvidas no substrato S1 (solo). Já, as desenvolvidas nos substratos S3 (solo + finos de xisto natural) e S4 (solo + xisto retortado) apresentaram o mesmo desenvolvimento em altura, equivalendo-se estatisticamente tanto as desenvolvidas no substrato S2 quanto as desenvolvidas no substrato S1. Quanto as soluções de rega, observa-se que as plantas regadas com solução nutritiva apresentaram as maiores alturas.

O fornecimento de macronutrientes, via solução nutritiva, foi responsável pelo maior desenvolvimento das plantas. Segundo MALAVOLTA *et al.* (1989, p. 40) e RAIJ (1991, p. 175, 200, 216, 224), os macronutrientes nitrogênio, fósforo, potássio e enxofre favorecem o crescimento vegetativo das plantas.

Ao se conduzir o experimento até o quadragésimo sétimo dia, após a semeadura, não se constatou a observação de PREVEDELLO (1989, f. 38) de que as

plantas de aveia cultivadas sobre o xisto retornado apresentassem menor desenvolvimento.

**FIGURA 4 - EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUCOES DE REGA NA ALTURA DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.**



NOTA: AGUA DEION.: Água deionizada  
SOL. NUTR.: Solução nutritiva

#### 4.2.2 Massa seca

A variável massa seca apresentou o mesmo comportamento estatístico da variável altura. Assim, o teste F detectou diferenças muito significativas, ao

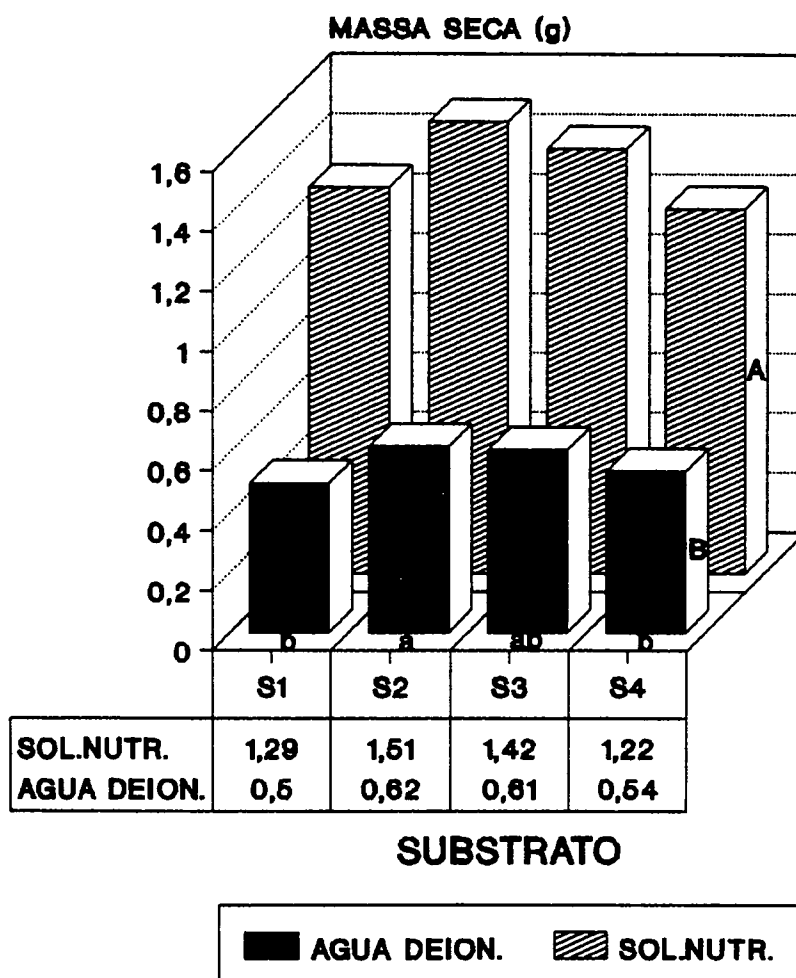


nível de 1% de probabilidade, nas médias dos fatores solução e substrato (Anexo 5.2).

Ao se analisar a Figura 5, constata-se que o substrato que proporcionou maior produção de massa seca foi o S2 (solo + finos de xisto macerado), enquanto que o substrato S1 (solo) e S4 (solo + xisto retortado) proporcionaram menor produção de massa seca, sendo suas médias estatisticamente iguais, ao nível de 5% de probabilidade. Quanto ao substrato S3 (solo + finos de xisto natural) apresentaram plantas, cujas médias de produção de massa seca igualaram-se estatisticamente as dos substratos S1, S2 e S4.

Analisando o efeito das soluções de rega na produção de massa seca (Figura 5), pode-se afirmar que, ao nível de 5% de probabilidade, as plantas regadas com solução nutritiva apresentaram maior produção de massa seca, do que as plantas regadas com água deionizada. Este comportamento da aveia preta confirma a observação de DERPSCH e CALEGARI (1985, p. 42), de que aveia preta responde bem a fertilização, com maiores rendimentos de massa.

**FIGURA 5 - EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUCOES DE REGA NA MASSA SECA DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.**



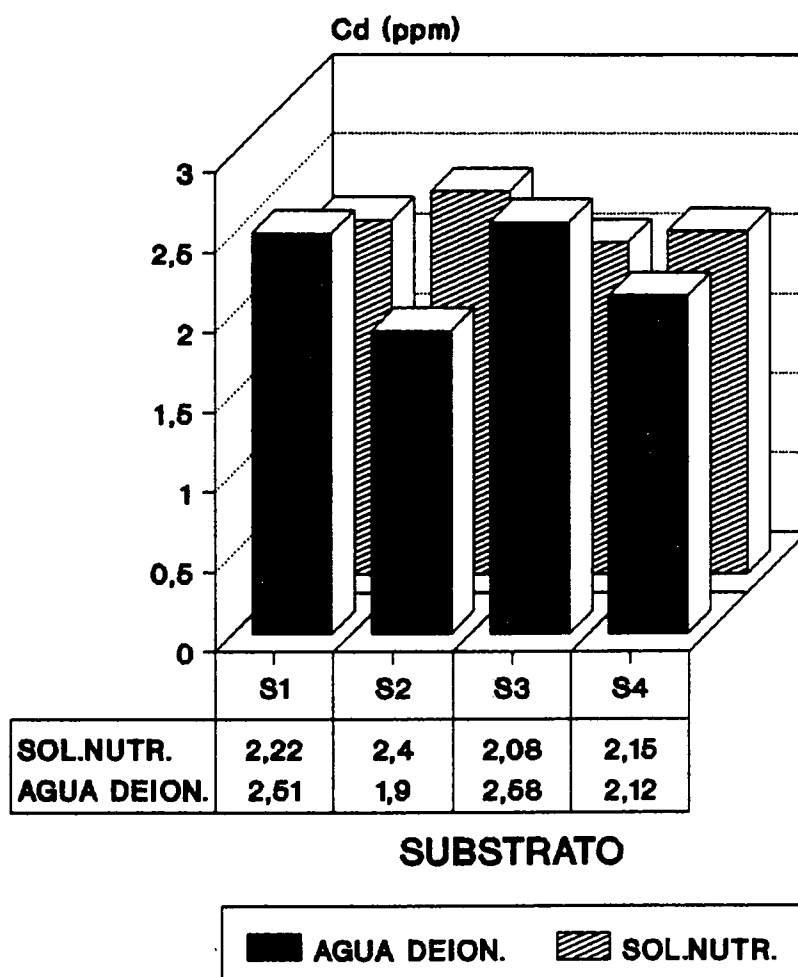
NOTA: AGUA DEION.: AGUA DEIONIZADA  
SOL. NUTR.: SOLUCAO NUTRITIVA

#### 4.2.3 Cádmio

Conforme observa-se no Anexo 5.3, o teste F ao nível de 5% de probabilidade não demonstrou haver diferenças significativas entre os tratamentos para os fatores solução, substrato e substrato x solução. Os resultados do teste de comparação de médias podem ser

observados na Figura 6.

**FIGURA 6 - EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUCOES DE REGA NO TEOR DE CADMIO FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.**



NOTA: AGUA DEION.: Agua deionizada  
SOL. NUTR.: Solucao nutritiva

Os teores médios de cádmio encontrados na massa seca foliar da aveia preta (Figura 6), com estágio de crescimento de 47 dias após a semeadura, encontram-se muito acima do intervalo médio (0,07 - 0,27 ppm) relatado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 119) em

gramíneas com estágio de crescimento imaturo, desenvolvidas em regiões não contaminadas de diversos países. No entanto, estes teores médios não ultrapassam o intervalo de toxidez (5 - 30 ppm), estabelecido por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 57) para as diversas espécies de plantas.

Segundo o NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1980, p. 108), concentrações de cádmio de 1 ppm na dieta produzem efeitos prejudiciais nos animais monogástricos, sendo o nível máximo tolerável 0,5 ppm. Os dados mostram que os teores de cádmio encontrados na massa seca da aveia preta, com estágio de crescimento de 47 dias após a sementeira, excedem o nível máximo tolerável.

Dois outros trabalhos, PREVEDELLO (1989, f. 14, 15) e SCHWAB et al. (1983, p. 302), constataram que as plantas que se desenvolviam no substrato contendo xisto retornado não apresentavam teores de cádmio que resultasse numa preocupação ambiental. No entanto, temos que levar em consideração que, apesar de PREVEDELLO (1989, f. 7, 14 - 15) ter constatado a ocorrência de 1,85 ppm de cádmio nas plantas de aveia preta, que se desenvolviam no substrato mistura (solo misturado com xisto retornado), PREVEDELLO baseou-se em outros níveis máximos de tolerância, que foram estabelecidos de maneira genérica para os alimentos e não para a dieta de animais. Quanto a SCHWAB et al. (1983, p. 302 - 303), eles estudaram a absorção dos

metais pesados em plantas que se desenvolviam em tratamentos que apresentavam 30, 60 cm de solo sobre o xisto retortado e também em tratamentos que apresentavam entre o solo e o xisto retortado uma camada de cascalho de 30 cm. Este procedimento, juntamente com o baixo teor total (1,3 ppm) e extraível (0,08 ppm) de cádmio encontrado no xisto retortado, por eles utilizados, talvez tenha contribuído para que o nível de cádmio nas plantas se encontrasse abaixo dos limites de detecção analítica.

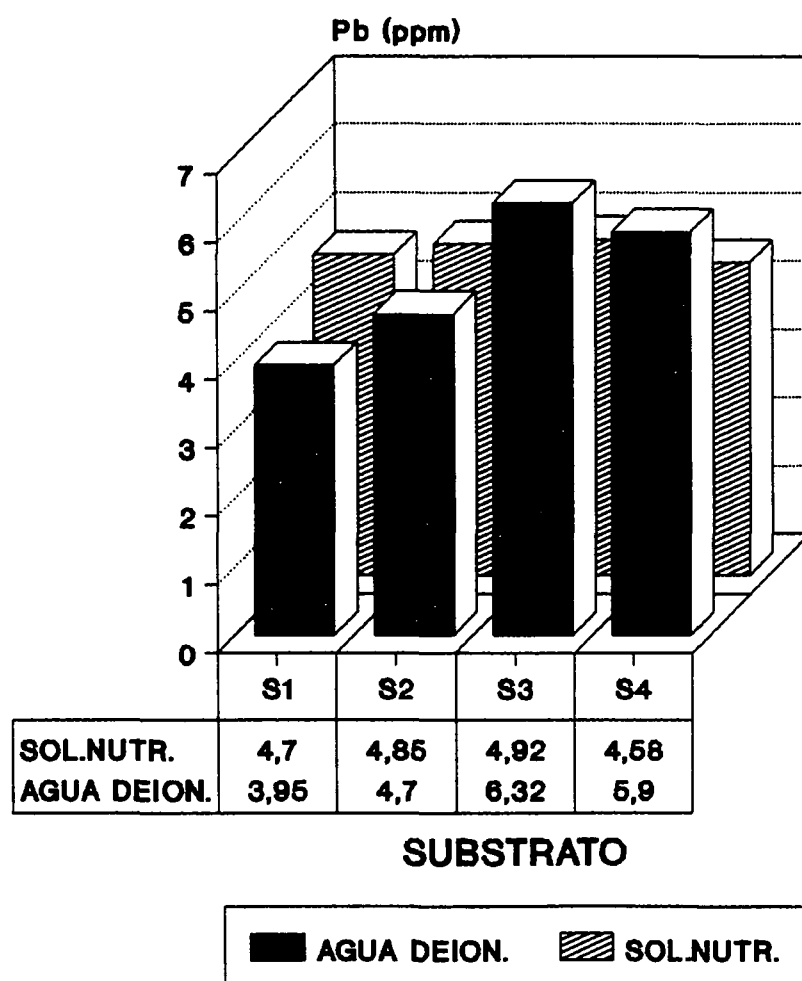
#### 4.2.4 Chumbo

Para esta variável o teste F ao nível de 5% de probabilidade não detectou qualquer diferença estatística para os tratamentos estabelecidos e sua interação. Os resultados da ANOVA e teste F podem ser observados no Anexo 5.4, enquanto que as médias discriminadas por tratamento são apresentadas na Figura 7.

Comparando os teores médios de chumbo, encontrados na massa seca foliar da aveia preta (Figura 7), que apresentava 47 dias de crescimento, após a semeadura, com o intervalo médio de 0,36 - 3,3 ppm de chumbo, relatado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 164) na massa seca foliar de gramíneas, com estágio de crescimento imaturo, oriundas de regiões não

contaminadas, observa-se que os teores médios obtidos excedem este intervalo, porém não atingiram níveis que pudessem ser tóxicos às plantas de aveia, se comparados com o nível de 30 - 300 ppm, estabelecido por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 57) na massa seca foliar de diversas espécies de plantas.

**FIGURA 7 - EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUCOES DE REGA NO TEOR DE CHUMBO FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.**



NOTA: AGUA DEION.: Água deionizada  
SOL. NUTR.: Solução nutritiva

Também constata-se (Figura 7) que os teores de chumbo na massa seca foliar da aveia preta estão bem abaixo do nível máximo permitido (30 ppm), estabelecido pelo NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1980, p. 266) para a dieta dos animais. Assim, os teores foliares de chumbo da aveia preta não se constituem num fator de preocupação à alimentação dos animais.

PREVEDELLO (1989, f. 14 - 15), trabalhando com aveia preta desenvolvida sobre tratamento que envolvia mistura de solo com xisto retortado, observou que os teores foliares de chumbo oscilavam de 1 a 1,16 ppm, não excedendo os níveis máximos permitidos, no que diz respeito ao consumo alimentar. Já SCHWAB et al. (1983, p. 301 - 303), analisando os teores de metais pesados em diversas espécies de plantas, que cresciam sobre o xisto retortado coberto com uma camada de solo, verificaram que os teores de chumbo eram tão baixos, que se situavam abaixo do limite de detecção analítica.

Assim, constata-se que os teores foliares de chumbo encontrados neste trabalho (Figura 7) são superiores aos encontrados por PREVEDELLO, para a mesma espécie de planta e para o mesmo tipo de substrato. Esta maior absorção de chumbo pode estar relacionada a variedade utilizada, bem como ao nível de correção utilizado por PREVEDELLO.

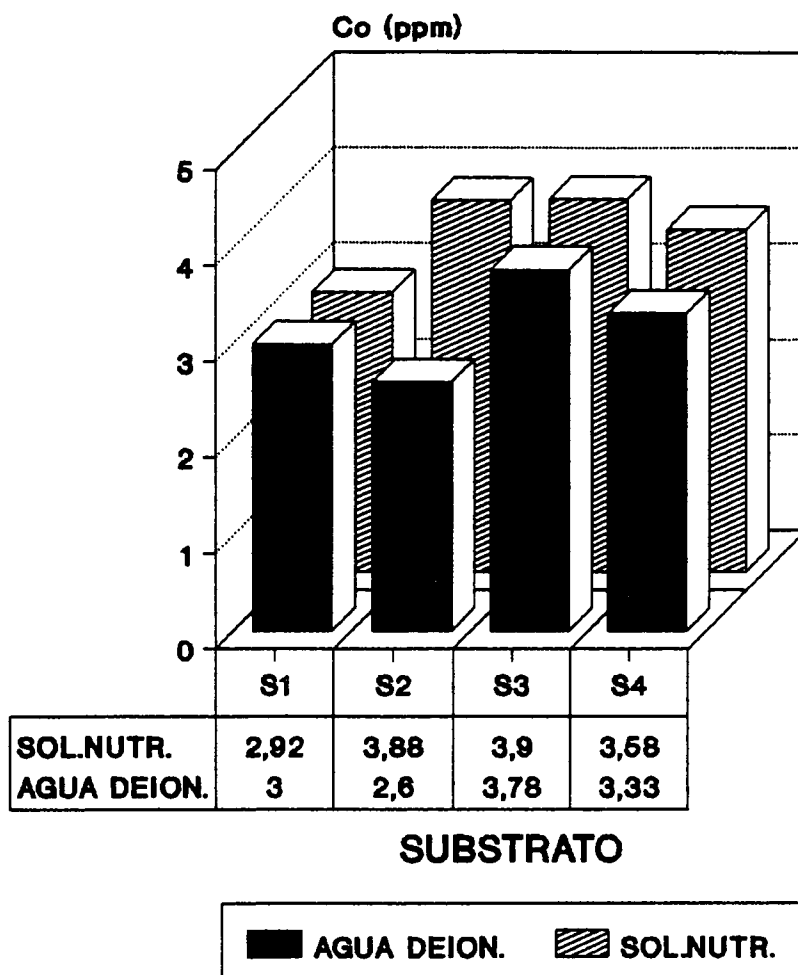
#### 4.2.5 Cobalto

Com relação a variável cobalto, observa-se que esta apresentou o mesmo comportamento estatístico da variável chumbo. Desta forma, o teste F ao nível de 5% de probabilidade também não detectou qualquer diferença estatística entre os tratamentos estabelecidos e sua interação (Anexo 5.5). O comportamento das médias individualizadas por tratamento encontra-se ilustrado na Figura 8.

Os teores médios de cobalto (Figura 8), obtidos no tecido foliar da aveia preta no quadragésimo sétimo dia após a semeadura, excedem o intervalo médio de 0,03 - 0,27 ppm, relatado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 245) na massa seca foliar de gramíneas, com estágio de crescimento imaturo, oriundas de regiões não contaminadas, entretanto tais teores foliares não atingiram níveis que pudessem ser tóxicos às plantas de aveia. De acordo com VERGANO e HUNTER (1952, p. 321) e HUNTER e VERGANO (1953, p. 765) a ocorrência de 116 ppm de cobalto na massa seca foliar de aveia provocaria sintomas de toxidez nas plantas, ocorrendo um sintoma clorótico de baixa intensidade e um sintoma específico de intensidade muito baixa.



**FIGURA 8 - EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUCOES DE REGA NO TEOR DE COBALTO FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.**



NOTA: AGUA DEION.: Agua deionizada  
SOL. NUTR.: Solucao nutritiva

Quanto ao fato destes teores (Figura 8) serem tóxicos aos animais, contata-se que tais teores estão bem abaixo do nível máximo tolerável na dieta dos animais (10 ppm), estabelecido pelo NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1980, p. 157).

#### 4.2.6 Cobre

Analisando esta variável, observa-se que o teor foliar de cobre das plantas de aveia preta foi influenciado somente pelos diferentes substratos, no qual se desenvolveram. Tal fato é estatisticamente comprovado pela significância do teste F ao nível de 1% (Anexo 5.6).

Observando a Figura 9, percebe-se que os maiores teores foliares de cobre ocorreram igualmente no substrato S1 (solo) e S4 (solo + xisto retortado) e que o menor teor ocorreu no substrato S3 (solo + finos de xisto natural).

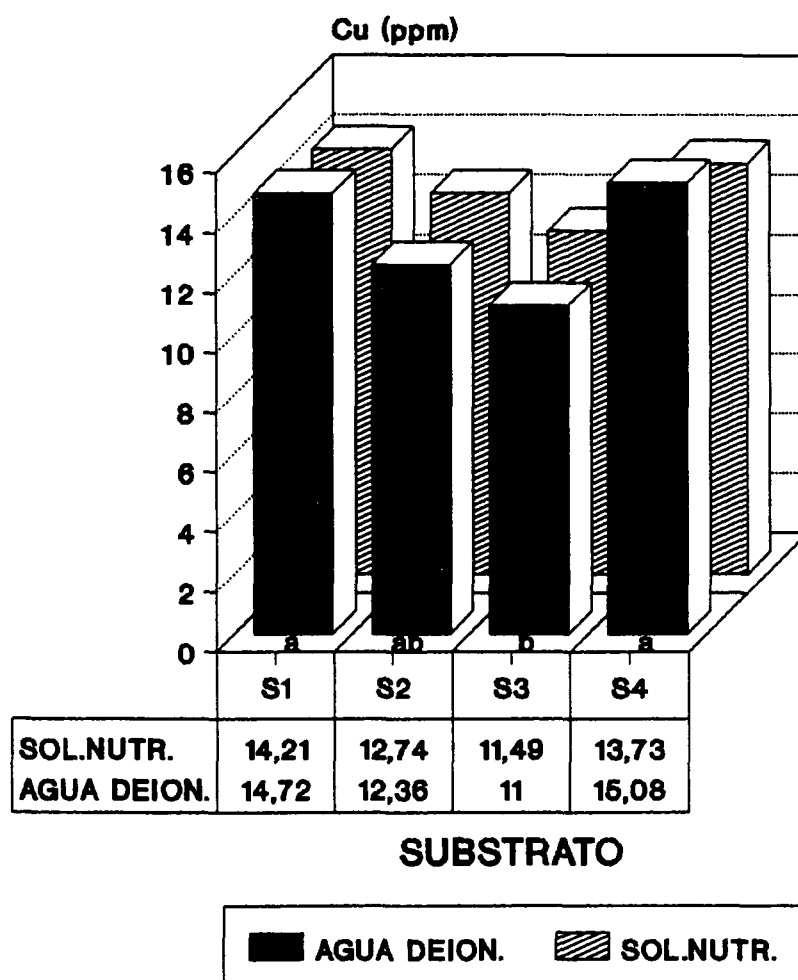
Os teores médios de cobre, encontrados na massa seca foliar da aveia preta (Figura 9) estão acima do intervalo médio de 1,8 - 10,5 ppm, relatado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 86) em gramíneas oriundas de regiões não contaminadas.

Durante toda a condução do experimento não se constatou nenhum sintoma de toxidez nas plantas de aveia preta que pudesse ser atribuído ao cobre. Tal constatação é confirmada por HUNTER e VERGANO (1953, p. 767 - 768), que verificaram a ausência de sintomas de toxidez nas plantas de aveia que apresentavam 17 ppm de cobre na massa seca foliar.

O NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1980, p. 170) estabelece o nível de 100 ppm de cobre, como o nível máximo tolerável na dieta dos animais. Assim, os teores

de cobre encontrados na massa seca foliar da aveia preta (Figura 9), em todos os tratamentos, não atingiram níveis que pudessem ser tóxicos aos animais.

**FIGURA 9 - EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUCOES DE REGA NO TEOR DE COBRE FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.**



**NOTA:** AGUA DEION.: Água deionizada  
SOL. NUTR.: Solução nutritiva

Também constata-se que os valores obtidos no presente trabalho (Figura 9), para o tratamento

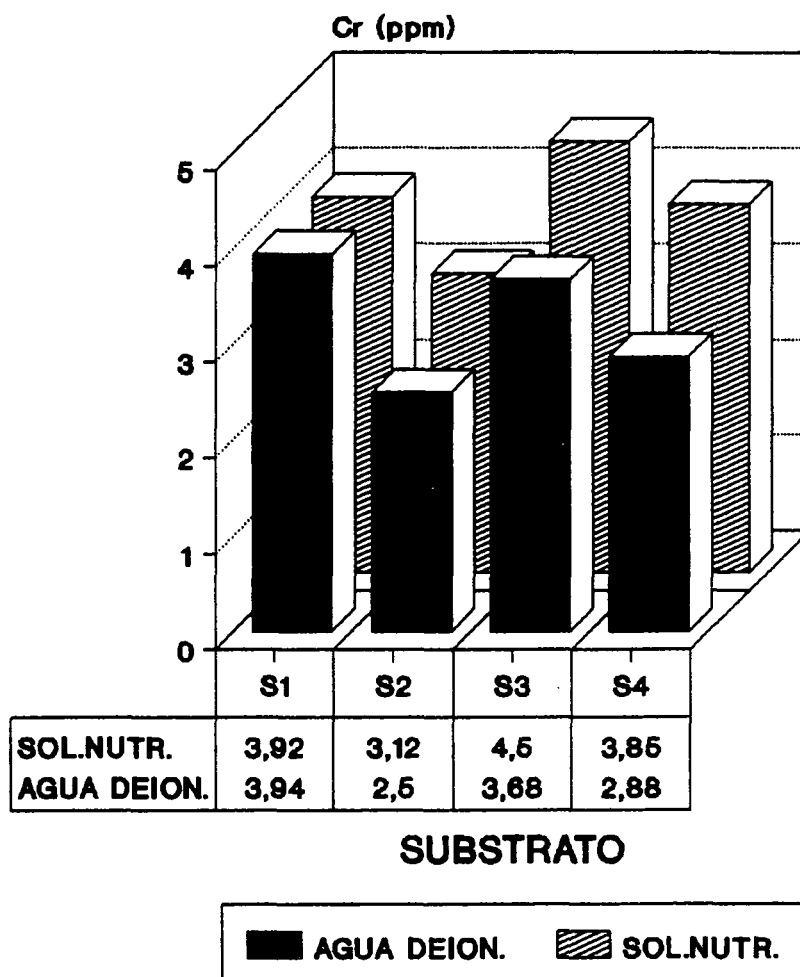
contendo xisto retortado, estão próximos aos encontrados por PREVEDELLO (1989, f. 15 - 16), principalmente no segundo corte da aveia preta, não excedendo inclusive aos níveis máximos permitidos, no que diz respeito ao consumo alimentar, segundo PREVEDELLO (1989, f. 14).

#### 4.2.7 Cromo

Conforme observa-se no Anexo 5.7, o teste F ao nível de 5% de probabilidade não demonstrou haver diferenças significativas entre os tratamentos para os fatores solução, substrato e substrato x solução. O comportamento das médias individualizadas por tratamento encontra-se ilustrado na Figura 10.

HUNTER e VERGANO (1953, p. 766 - 767), trabalhando com aveia, verificaram que plantas contendo 3,9 ppm de cromo na massa seca foliar apresentavam-se pequenas e com a maioria das folhas ligeiramente cloróticas, enquanto que contendo 252 ppm de cromo, as plantas eram atrofiadas e as folhas eram estreitas, vermelho-acastanhadas e com pequenas áreas necróticas.

**FIGURA 10 - EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUCOES DE REGA NO TEOR DE CROMO FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.**



NOTA: AGUA DEION.: Água deionizada  
SOL. NUTR.: Solução nutritiva

Observando a Figura 10, constata-se que as plantas de aveia preta regadas com solução nutritiva e desenvolvidas nos substratos S1 e S3, bem como as regadas com água deionizada e desenvolvidas no substrato S1, apresentaram teores foliares de cromo superior a 3,9 ppm. No entanto, na casa de vegetação observou-se que em todos os tratamentos as plantas de

aveia preta apresentaram uma clorose, que se iniciava na extremidade das folhas mais velhas e que progredia ao longo das mesmas, seguida de necrose. Assim, torna-se difícil associarmos os sintomas visuais observados aos sintomas de toxidez de cromo, visto que tais sintomas ocorreram em todos os tratamentos e também não são exatamente os descritos por HUNTER e VERGANO (1953, p. 766). Assim, certifica-se apenas que os teores de cromo encontrados na parte foliar das plantas de aveia preta, desenvolvidas nos tratamentos acima descritos, podem ocasionar sintomas de toxidez às plantas, porém a toxidez de cromo nas folhas de aveia preta não pôde ser confirmada através de sintomas visuais foliares. Esta dificuldade de se diagnosticar a toxidez do cromo pela consideração dos sintomas visuais e da composição do tecido foliar também é comentada por HUNTER e VERGANO (1953, p. 774).

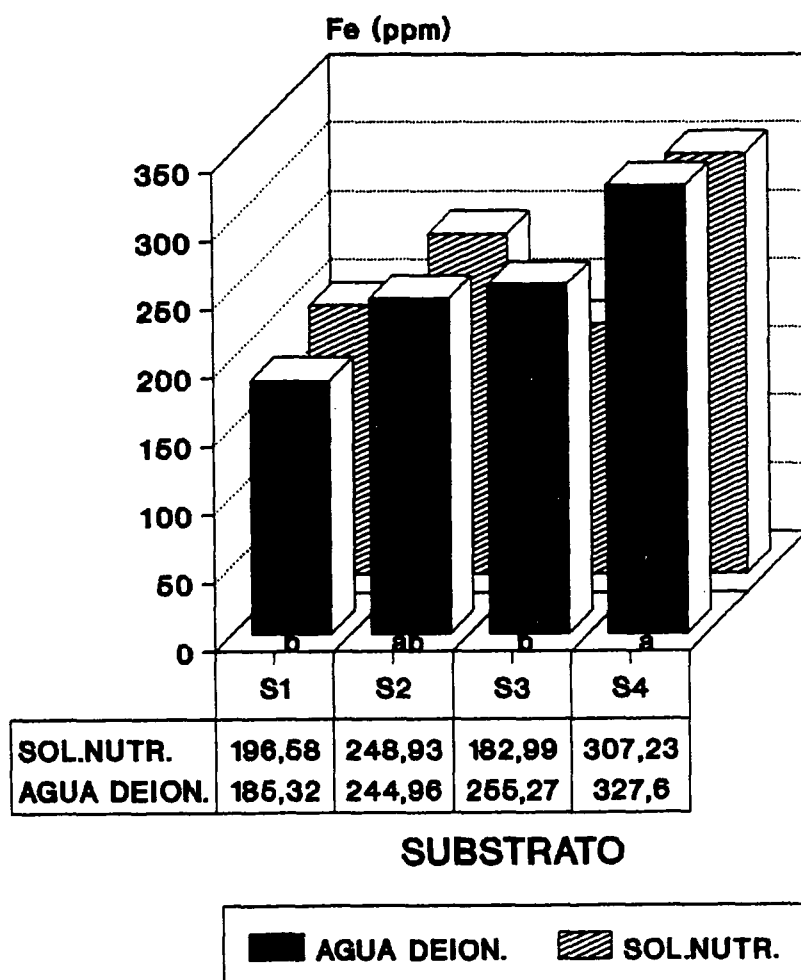
#### 4.2.8 Ferro

Para o teor de ferro, encontrado na massa seca foliar de aveia preta, o teste F ao nível de 1% de probabilidade demonstrou haver diferença muito significativa entre os substratos utilizados no experimento (Anexo 5.8).

Analisando a Figura 11, observa-se que o maior teor

foliar de ferro é registrado no substrato S4 (solo + xisto retornado), enquanto que os menores teores são igualmente registrados nos substratos S1 (solo) e S3 (solo + finos de xisto natural).

**FIGURA 11 - EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUCOES DE REGA NO TEOR DE FERRO FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.**



NOTA: AGUA DEION.: Agua deionizada  
SOL. NUTR.: Solucao nutritiva

Os teores médios de ferro observados na análise foliar das plantas de aveia preta (Figura 11), de todos

os tratamentos, encontram-se dentro do intervalo médio de 43 a 376 ppm, relatado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 238) em gramíneas oriundas de regiões não contaminadas.

Ao se comparar os teores médios foliares de ferro obtidos (Figura 11) com o nível máximo de ferro tolerável na dieta dos animais, estabelecido pelo NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1980, p. 247), constata-se que estes não atingem níveis que possam causar toxidez aos animais.

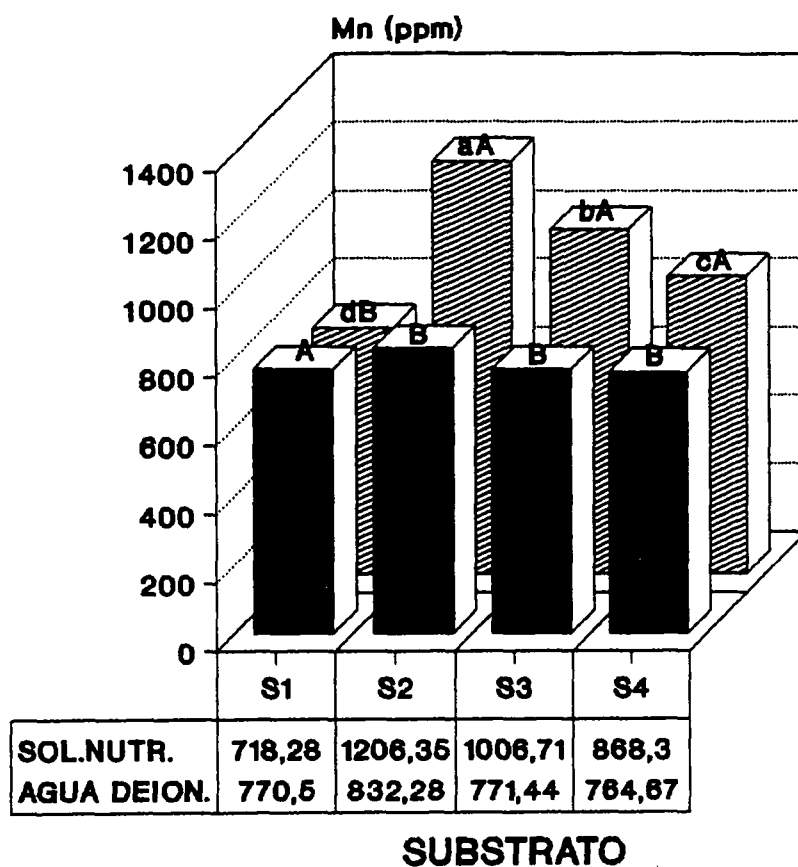
Também, verifica-se que os teores foliares de ferro, ocorrentes nas plantas que se desenvolveram no substrato S4, são aproximadamente duas vezes maior do que os obtidos por PREVEDELLO (1989, f. 15, 16), no tratamento mistura, para os três cortes da aveia preta, enquanto que os teores observados nas plantas que se desenvolveram no substrato S1 são inferiores aos teores encontrados no primeiro e terceiro cortes das plantas de aveia, desenvolvidas no tratamento contendo apenas solo. Desta forma, observa-se que houve uma diferença no teor de ferro absorvido pela aveia preta, var. Fläm nova. Esta diferença era esperada, visto que a habilidade de absorção de ferro pelas plantas além de ser afetada pelo solo, clima, espécie e variedades consideradas, também o é pelo estágio de crescimento da planta, de acordo com KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 238).



#### 4.2.9 Manganês

Observando o teste F (Anexo 5.9), constata-se que ao nível de 1% de probabilidade são muito significativos os efeitos entre as soluções, os substrato e as interações substrato x solução nos tratamentos. Esta interação significativa indica que o comportamento do manganês foliar deste experimento depende tanto das soluções de rega utilizadas quanto dos substratos empregados. Deste modo, realizando o teste Tukey para comparação das médias dos tratamentos ao nível de 5% de probabilidade, observa-se (Figura 12) que as plantas desenvolvidas no substrato S1 (solo) somente apresentaram maior teor foliar de manganês quando regadas com água deionizada, ao passo que as que se desenvolveram no substrato S2 (solo + finos de xisto macerado), S3 (solo + finos de xisto natural) e S4 (solo + xisto retortado) somente apresentaram maior teor foliar de manganês quando regadas com solução nutritiva. Nesta mesma figura verifica-se também que, quando as plantas eram regadas com solução nutritiva, o maior teor foliar de manganês ocorria nas plantas desenvolvidas no substrato S2, seguidas pelas que se desenvolviam no substrato S3, S4 e S1 (menor teor), entretanto, quando regadas com água deionizada, os substratos não exerciam nenhuma influência no teor foliar de manganês da aveia preta.

**FIGURA 12 - EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUCOES DE REGA NO TEOR DE MANGANES FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.**



■ AGUA DEION.    ▨ SOL.NUTR.

NOTA: AGUA DEION.: Água deionizada  
SOL. NUTR.: Solução nutritiva

Os maiores teores foliares de manganês observados nas plantas de aveia preta desenvolvidas nos substratos S2, S3, S4 e regadas com solução nutritiva, em relação às plantas regadas com água deionizada (Figura 12), podem estar relacionados ao fornecimento de nitrato, via solução nutritiva, às plantas. De acordo com TISDALE et al. (1985, p. 375), as fontes de nitrogênio

podem influenciar a disponibilidade de manganês às plantas. Segundo eles, o nitrato de potássio é um dos sais que pode aumentar a disponibilidade do manganês em solução, aumentado conseqüentemente a absorção do mesmo pelas plantas. Entretanto, a não constatação dos maiores teores foliares de manganês nas plantas de aveia preta desenvolvidas no substrato S1 ao se fornecer nitrato de potássio, via solução nutritiva, em relação as regadas com água deionizada, pode estar relacionada a maior absorção de molibdênio pelas plantas (Figura 13) em detrimento da absorção de manganês, visto que segundo TISDALE et al. (1985, p. 380) e MENGEL e KIRKBY (1987, p. 557) há um efeito antagônico entre o manganês e o molibdênio.

Os teores médios de manganês, encontrados no tecido foliar da aveia preta (Figura 12), de todos os tratamentos, excedem ao intervalo médio de 17 a 334 ppm, relatado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 230) em gramíneas oriundas de regiões não contaminadas.

HUNTER e VERGANO (1953, p. 769), observaram que os sintomas de toxidez de manganês manifestava-se nas plantas de aveia quando estas apresentavam 3.600 ppm de manganês na massa seca foliar. Se extrapolarmos esta informação para os dados obtidos (Figura 12), verifica-se que os teores foliares de manganês, de todos os tratamentos, não atingiram o nível que pudesse causar sintomas de toxidez às plantas. Entretanto, temos que

levar em consideração que estes pesquisadores limitaram-se a analisar o teor de manganês foliar, não comentando o teor foliar de ferro, nem a relação foliar Fe/Mn das plantas por eles analisadas.

Analisando os dados obtidos por PREVEDELLO (1989, f. 12, 15, 16) para os teores de ferro e manganês, no tecido foliar das plantas de aveia, verifica-se que as plantas que apresentaram menor desenvolvimento e sintomas de necrose nas pontas e nas margens das folhas, desenvolveram-se no substrato mistura (xisto retortado misturado com solo) e apresentavam uma relação Fe/Mn, nos tratamentos corrigidos, variando de 0,26 a 0,44, enquanto que as plantas desenvolvidas no substrato mato (solo) eram normais e apresentavam relação variando de 1,66 a 2,62.

Assim, estudando a relação foliar Fe/Mn (Tabela 19), verifica-se que os sintomas de clorose, que ocorriam inicialmente na extremidade das folhas mais velhas de aveia e que progrediam ao longo das mesmas, sendo acompanhados por necrose do tecido foliar, constatados em todos os tratamentos, estão associados com a maior acumulação de manganês nas folhas e a menor absorção e transporte de ferro, pois observando a Tabela 19 constata-se que os valores obtidos para a relação Fe/Mn nas folhas estão bem abaixo do intervalo de 1,5 a 2,5, citado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 229) para que uma planta seja considerada sadia e também porque os valores obtidos acompanham a

relação Fe/Mn obtida por PREVEDELLO (1989, f. 15 - 16) nas folhas de aveia preta, que apresentavam sintomas.

TABELA 19 - RELAÇÃO Fe/Mn NA MATÉRIA SECA FOLIAR DA AVEIA PRETA, VAR. FLÂM NOVA.

RELAÇÃO	SOLUÇÕES	SUBSTRATOS				MÉDIAS
		S1	S2	S3	S4	
Fe/Mn	água deionizada	0,27	0,21	0,18	0,35	0,25
	solução nutritiva	0,24	0,29	0,33	0,43	0,32
	MÉDIAS	0,26	0,25	0,26	0,39	0,29

NOTA: S1 = 100% Solo (Controle)

S2 = 50% Solo + 50% Finos de xisto macerado

S3 = 50% Solo + 50% Finos de xisto natural

S4 = 50% Solo + 50% Xisto retornado

Confrontando os teores de manganês obtidos (Figura 12) com os de PREVEDELLO (1989, f. 15 - 16), constata-se que os teores de manganês encontrados nas plantas que se desenvolveram no substrato S1 chegam a ser em média seis vezes maior do que os encontrados por PREVEDELLO, nos tratamentos corrigidos, enquanto que os teores de manganês das plantas desenvolvidas no substrato S4 chegam a ser em média três vezes maior. Este comportamento diferenciado da aveia preta, var. Flâm nova, frente a absorção de manganês deve estar relacionado principalmente a fatores genéticos, de acordo com MENGEL e KIRKBY (1987, p. 20).

O NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1980, p. 269) estabelece o nível de 1.000 ppm de manganês, como o nível máximo tolerável na dieta dos animais. Deste modo, os altos teores de manganês encontrados na parte foliar das plantas de aveia preta, apresentando 47 dias de crescimento, após a semeadura, regadas com solução nutritiva e desenvolvidas no substrato S2 e S3 (Figura 12), são capazes de causar toxidez aos animais.

#### 4.2.10 Molibdênio

Analisando o teste F (Anexo 5.10), verifica-se que ao nível de 1% de probabilidade são muito significativos os efeitos entre as soluções e entre os substrato, enquanto que ao nível de 5% de probabilidade há diferença significativa entre a interação substrato x solução.

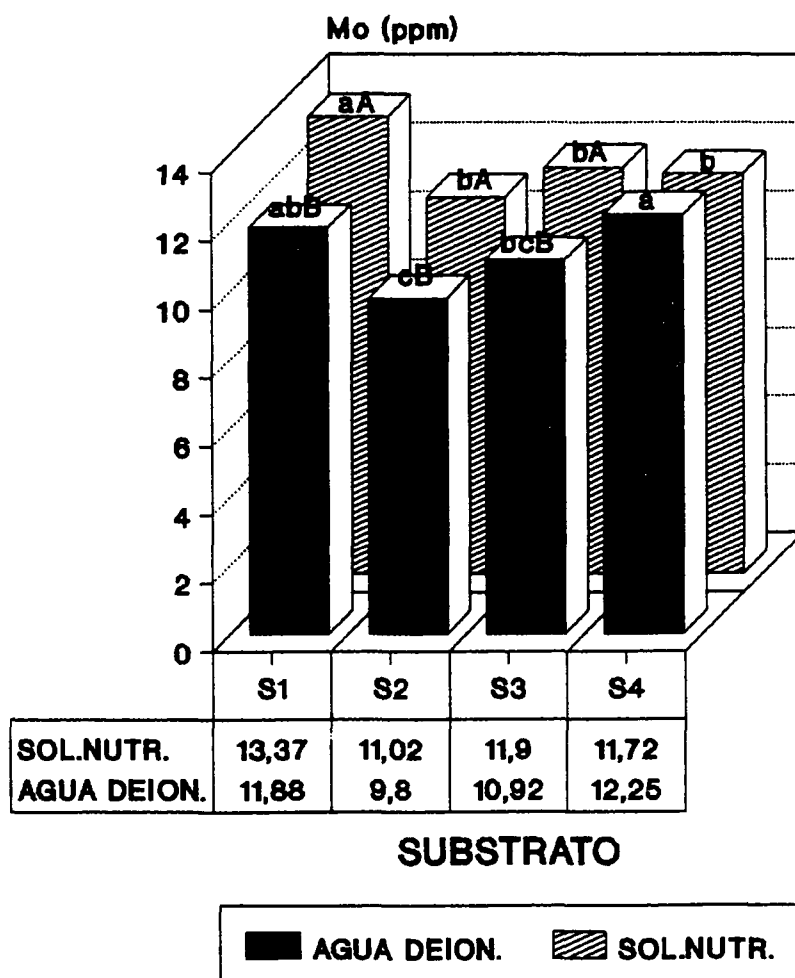
Para se ter uma melhor idéia do comportamento dos tratamentos frente esta interação significativa, aplicou-se o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, podendo ser visualizado na Figura 13. Assim, observa-se que as plantas de aveia preta que se desenvolveram nos substratos S1 (solo), S2 (solo + finos de xisto macerado) e S3 (solo + finos de xisto natural) apresentaram maior teor foliar de molibdênio somente quando regadas com solução nutritiva, ao passo

que as plantas desenvolvidas no substrato S4 (solo + xisto retortado) não foram influenciadas pelas soluções de rega. Nesta figura verifica-se também que, quando as plantas foram regadas exclusivamente com solução nutritiva, o substrato onde as plantas apresentaram maior teor foliar de molibdênio foi o S1, enquanto que os demais substratos apresentaram teores menores e estatisticamente iguais. Quando a solução de rega passou a ser a água deionizada, o comportamento do teor foliar de molibdênio em relação aos substratos mudou. Assim, o substrato que passou a apresentar plantas com maior teor foliar de molibdênio foi o S4, enquanto que o substrato S2 passou a apresentar plantas com menor teor foliar.

As plantas de aveia preta desenvolvidas nos substratos S1, S2, S3 e regadas com solução nutritiva apresentaram maiores teores foliares de molibdênio do que as regadas com água deionizada (Figura 13), tal fato pode estar relacionado ao fornecimento de nitrato, via solução nutritiva, às plantas. De acordo com PRIMAVESI (1985, p. 306), para que ocorra a metabolização do nitrato pela planta, há uma maior exigência de molibdênio. Além disso, TISDALE et al. (1985, p. 120) comentam que, quando as plantas são nutridas com altos níveis de nitrato, há um aumento na síntese de ânion orgânico dentro da planta com um correspondente aumento na acumulação de cátions inorgânicos (cálcio, magnésio, potássio). O meio de

crescimento torna-se alcalino e algum ion  $\text{HCO}_3^-$  pode ser liberado das raízes em troca do excesso de formação de ânion orgânico. Segundo MALAVOLTA (1980, p. 178), a alcalinização do meio aumenta a disponibilidade do molibdênio na solução do solo.

**FIGURA 13 - EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUCOES DE REGA NO TEOR DE MOLIBDENIO FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.**



NOTA: AGUA DEION.: Agua deionizada  
SOL. NUTR.: Solucao nutritiva



Quando as plantas de aveia preta foram regadas exclusivamente com solução nutritiva, a maior absorção de molibdênio ocorreu no substrato S1 (Figura 13), isto pode estar relacionado com a menor absorção de manganês por parte destas plantas. Segundo TISDALE et al. (1985, p. 380) e MENGEL e KIRKBY (1987, p. 557), o manganês tem um efeito antagônico sobre a absorção do molibdênio, sendo absorvido em quantidade excessiva pode inclusive induzir a deficiência de molibdênio.

Quando as plantas de aveia preta foram regadas exclusivamente com água deionizada, a maior absorção de molibdênio passou a ocorrer no substrato S4 (Figura 13). Este comportamento deve-se ao pH deste substrato. De todos os tratamentos regados com água deionizada, o substrato S4 foi o que apresentou maior valor de pH ao final do experimento (Tabela 18).

Os teores médios de molibdênio, encontrados na massa seca foliar das plantas de aveia preta (Figura 13), de todos os tratamentos, excedem ao intervalo médio de 0,3 a 1,4 ppm, relatado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 205) em gramíneas oriundas de regiões não contaminadas. Segundo KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 205), quando as plantas crescem em áreas contaminadas, a pronta disponibilidade do molibdênio ocasiona um maior aumento na absorção.

Estes teores médios foliares de molibdênio, entretanto, não são suficientes para causar sintomas de toxidez nas plantas de aveia preta. De acordo com

HUNTER e VERGANO (1953, p. 770), os primeiros sintomas são constatados quando as plantas de aveia apresentam 480 ppm de molibdênio na massa seca foliar.

Observando a Figura 13, verifica-se que os altos teores de molibdênio, encontrados na massa seca foliar da aveia preta de todos os tratamentos, são suficientes para causar toxidez ao gado em crescimento, pois de acordo com o NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1980, p. 335) o nível máximo tolerável de molibdênio na dieta dos animais é 6,2 ppm.

Além disso, estando o molibdênio presente em altos níveis, recomenda-se que a relação Cu/Mo na forragem bovina seja superior a 2:1, pois caso contrário haveria deficiência de cobre nos animais (WARD, 1978, p. 1.081). Observando a Tabela 20, constata-se que esta relação manteve-se inferior a 2:1, em todos os tratamentos. Assim, se os animais ingerissem a aveia preta, var. Fläm nova, apresentando 47 dias de crescimento, após a semeadura, poderiam apresentar sintomas de molibdnose. Neste caso, de acordo com SOUSA et al. (1980, p. 339) os animais deveriam receber suplementos minerais contendo cobre.

TABELA 20 - RELAÇÃO Cu/Mo NA MATÉRIA SECA FOLIAR DA AVEIA PRETA, VAR. FLÂM NOVA.

RELAÇÃO	SOLUÇÕES	SUBSTRATOS				MÉDIAS
		S1	S2	S3	S4	
Cu/Mo	água deionizada	1,2:1	1,3:1	1:1	1,2:1	1,2:1
	solução nutritiva	1,1:1	1,2:1	1:1	1,2:1	1,1:1
	MÉDIAS	1,2:1	1,2:1	1:1	1,2:1	1,1:1

NOTA: S1 = 100% Solo (Controle)

S2 = 50% Solo + 50% Finos de xisto macerado

S3 = 50% Solo + 50% Finos de xisto natural

S4 = 50% Solo + 50% Xisto retortado

Observando a Tabela 18, verifica-se que o pH de todos os tratamentos favoreceram a maior absorção deste elemento, confirmando o que comenta MALAVOLTA (1980, p. 178). Segundo este pesquisador, a correção da acidez, em solos com suficiente molibdênio, pode determinar uma absorção excessiva do elemento pela forrageira o que, por sua vez, é capaz de ser tóxico para o animal, entre outros motivos por determinar a diminuição na absorção do cobre.

Como o presente trabalho, outros trabalhos também constataram esta alta absorção de molibdênio em diversas plantas, que cresciam em substratos contendo xisto retortado. SCHWAB et al. (1983, p. 301) e STARK e REDENTE (1990, p. 495 - 496), ambos trabalhando com arbustos e gramíneas, que cresciam sobre o xisto

retortado coberto com uma camada de solo, verificaram que a molibdênose poderia ocorrer nos animais que se nutrissem destas plantas.

#### 4.2.11 Níquel

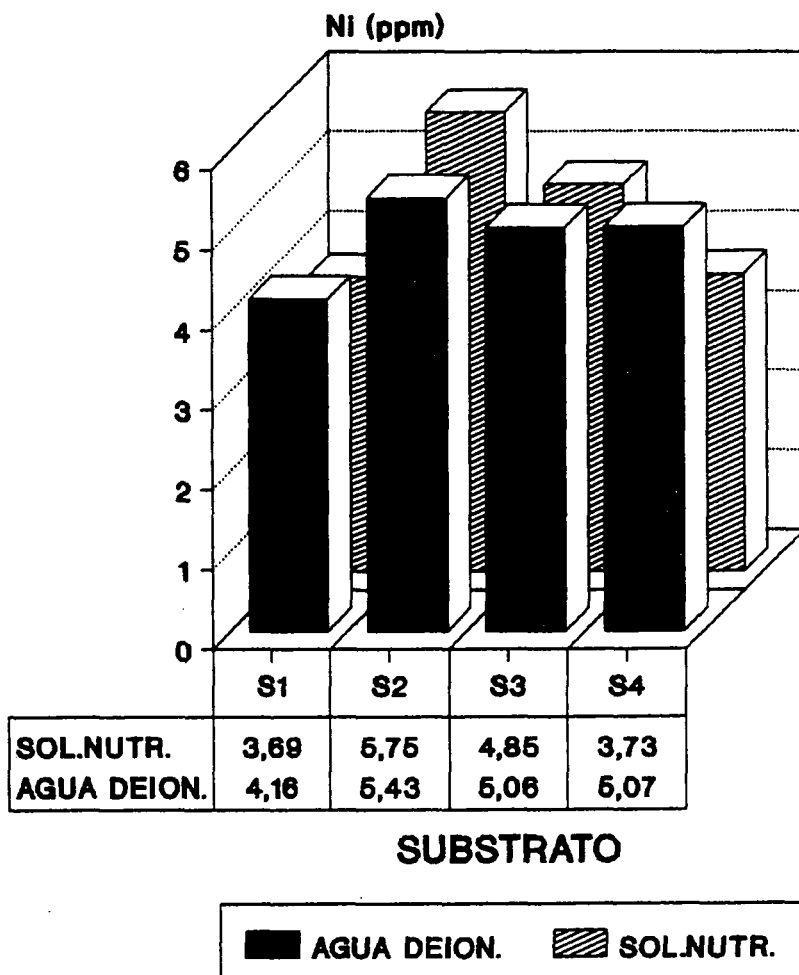
Com relação a variável níquel, verifica-se que o teste F ao nível de 5% de probabilidade não detectou qualquer diferença estatística entre os fatores solução, substrato e entre a interação substrato x solução (Anexo 5.11). As médias discriminadas por tratamento estão ilustradas na Figura 14, enquanto que o coeficiente de variação e a média geral, no Anexo 5.11.

Comparando os teores médios de níquel (Figura 14), encontrados na massa seca foliar da aveia preta, com o intervalo médio de 0,1 a 1,7 ppm, relatado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 252) em gramíneas oriundas de regiões não contaminadas, observa-se que os teores médios obtidos em todos os tratamentos excedem este intervalo.

Os teores médios foliares de níquel obtidos em todos os tratamentos (Figura 14) não são suficientes para causar sintomas de toxidez às plantas, pois segundo MALAVOLTA (1980, p. 211), os sintomas de toxidez na aveia estariam associados com 100 ppm de níquel na massa seca foliar, sendo que com 50 ppm um

sintoma clorótico muito baixo já seria observado, de acordo com HUNTER e VERGANO (1953, p. 765).

**FIGURA 14 - EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUCOES DE REGA NO TEOR DE NIQUEL FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.**



NOTA: AGUA DEION.: Agua deionizada  
SOL. NUTR.: Solucao nutritiva

Observando a Figura 14, verifica-se que os teores médios foliares de níquel encontram-se abaixo do nível máximo tolerável (50 ppm) na dieta dos animais,

estabelecido pelo NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1980, p. 353).

Também SCHWAB et al. (1983, p. 303 - 304) verificaram que diversas plantas, arbustos e gramíneas, que se desenvolviam sobre o xisto retortado coberto com uma camada de solo, apresentavam um teor de níquel variando entre 1,53 a 8,60 ppm na massa seca foliar e que tais teores não se constituíam num perigo ambiental.

#### 4.2.12 Zinco

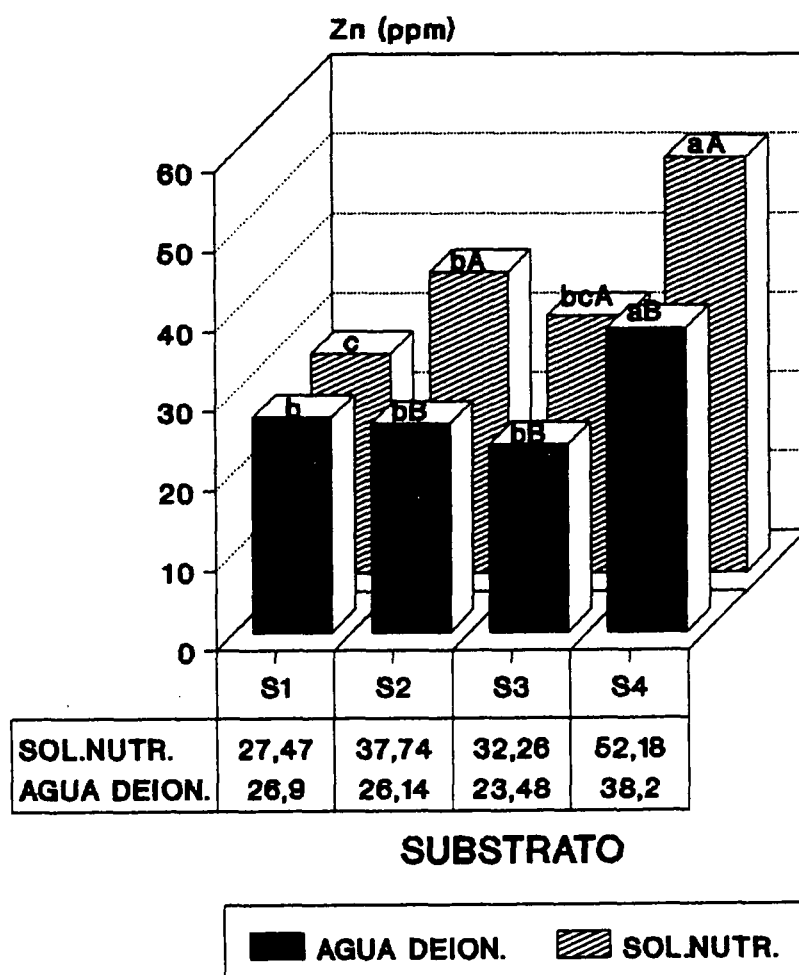
Analisando estatisticamente o teor foliar de zinco, verifica-se que ao nível de 1% de probabilidade o teste F detectou diferenças muito significativas entre as soluções e entre os substratos, sendo que ao nível de 5% de probabilidade foi possível detectar diferença significativa entre a interação substrato x solução (Anexo 5.12).

Realizando o teste de Tukey para a comparação das médias dos tratamentos ao nível de 5% de probabilidade, observa-se (Figura 15) que as plantas de aveia preta desenvolvidas no substrato S1 (solo) não fizeram distinção em serem regadas com água deionizada ou solução nutritiva, ou seja, estatisticamente apresentaram o mesmo teor foliar de zinco. Já as

plantas desenvolvidas nos substratos S2 (solo + finos de xisto macerado), S3 (solo + finos de xisto natural) e S4 (solo + xisto retortado) apresentaram maior teor foliar de zinco quando regadas com solução nutritiva. Também observa-se que, quando as plantas eram regadas somente com água deionizada, as desenvolvidas no substrato S4 apresentaram maior teor foliar de zinco, enquanto que as desenvolvidas nos demais substratos apresentaram teores menores e estatisticamente iguais. Todavia, quando estas plantas eram regadas exclusivamente com solução nutritiva, o comportamento do teor foliar de zinco diferenciou-se um pouco. Assim, as plantas desenvolvidas no substrato S4 continuaram a apresentar maiores teores foliares de zinco, porém o substrato S1 passou a apresentar o menor teor foliar.

A equivalência dos teores foliares de zinco das plantas regadas com água deionizada e com solução nutritiva, desenvolvidas no substrato S1, pode estar relacionada a restrita disponibilidade deste elemento no substrato de desenvolvimento das plantas.

**FIGURA 16 - EFEITO DOS SUBSTRATOS E DAS SOLUCOES DE REGA NO TEOR DE ZINCO FOLIAR DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA.**



NOTA: AGUA DEION.: Agua deionizada  
SOL. NUTR.: Solucao nutritiva

O fornecimento de nitrato e sulfato, via solução nutritiva, às plantas de aveia preta contribuiu para que estas apresentassem um maior teor foliar de zinco, do que as plantas simplesmente regadas com água deionizada. Segundo SOUZA e FERREIRA (1991, p. 234), o emprego de adubos nitrogenados favorecem o maior desenvolvimento vegetativo da parte aérea e radicular,



fazendo com que haja uma maior exigência de zinco, por parte da planta. Deste modo, a utilização de adubos nitrogenados aumentaria o aproveitamento do zinco disponível às plantas, presente no substrato. De acordo com TISDALE et al. (1985, p. 387), a presença de  $\text{SO}_4^{2-}$  no substrato aumenta a solubilidade e a mobilidade do  $\text{Zn}^{2+}$ , devido a formação do complexo  $\text{ZnSO}_4^0$ .

Quando as plantas foram regadas exclusivamente com água deionizada ou com solução nutritiva, a maior absorção de zinco pela planta foi limitada pela disponibilidade deste elemento no substrato.

Confrontando os teores médios foliares de zinco (Figura 15) com o intervalo médio de 12 a 47 ppm, relatado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 108) em gramíneas oriundas de regiões não contaminadas, verifica-se que somente os teores foliares de zinco das plantas regadas com solução nutritiva e desenvolvidas no substrato S4 excedem a este intervalo.

Os teores médios de zinco encontrados na massa seca foliar da aveia preta (Figura 15), de todos os tratamentos, não são suficientes para causar sintomas de toxidez às plantas, pois de acordo com HUNTER e VERGANO (1953, p. 768), os sintomas de toxidez, ligeira clorose difusa, na aveia estariam associados com 1.700 ppm de zinco na massa seca foliar.

Quanto a toxidez ou não destes teores (Figura 15) aos animais, pode-se afirmar que a aveia preta, var.

Flâm nova, aos 47 dias de crescimento, após a semeadura, é incapaz de causar toxidez de zinco aos animais, pois os teores deste elemento na massa seca foliar da aveia preta encontram-se bem abaixo do nível máximo tolerável (300 - 1.000 ppm) na dieta dos animais, estabelecido pela NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1980, p. 562).

PREVEDELLO (1989, f. 14 - 15, 18), trabalhando com aveia preta desenvolvida sobre tratamento corrigido e contendo mistura de solo com xisto retortado, observou que os teores foliares de zinco oscilavam de 17 a 30 ppm, não se constituindo de níveis contaminantes.

#### 4.3 CORRELAÇÕES E REGRESSÕES

As correlações entre os metais pesados analisados na massa seca foliar são apresentados na Tabela 21.

Observando a Tabela 21, verifica-se que os coeficientes de correlação obtidos não indicam a ocorrência de uma forte correlação positiva ou negativa entre os elementos analisados. Desta forma, não se comprovou os seguintes efeitos antagônicos, citados por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 67):

- a) do cobalto sobre o ferro e o manganês;
- b) do ferro sobre o cobre, o manganês, o molibdênio e o zinco;
- c) do manganês sobre o cádmio, o molibdênio e o

zinco;

d) do molibdênio sobre o cobre;

e) do zinco sobre o cádmio e o cobre,

Bem como, o efeito sinérgico do chumbo sobre o cádmio, também citado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985, p. 67).

TABELA 21 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE METAIS PESADOS OCORRENTES NA MATÉRIA SECA FOLIAR E ENTRE ESTES COM A ALTURA E A MASSA SECA.

Variáveis	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb
Co	0.43*							
Cu	0.35	0.22						
Fe	-0.22	-0.18	-0.01					
Mn	0.01	0.27	-0.18	-0.08				
Mo	0.14	0.13	0.22	-0.12	-0.25			
Ni	-0.04	-0.01	-0.02	0.03	0.04	-0.06		
Pb	-0.10	0.27	0.19	-0.01	-0.12	0.02	0.09	
Zn	0.11	0.40*	0.20	0.25	0.25	0.13	-0.13	-0.10
ALTURA	-0.15	0.24	-0.20	-0.04	0.65**	0.09	-0.15	-0.13
MASSA SECA	-0.02	0.25	-0.22	-0.17	0.61**	0.21	-0.18	-0.16

NOTA: \*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade.

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Ao se observar a correlação entre o manganês foliar e a altura (Tabela 21), verifica-se que a maior absorção de manganês pelas plantas de aveia preta, var.

Flãm nova, foi acompanhada pelo maior crescimento das mesmas.

Apresentando o mesmo comportamento, temos a correlação entre o manganês foliar e a massa seca (Tabela 21). Assim, constata-se, discordando de PREVEDELLO (1989, f. 12), que o manganês absorvido pela aveia preta, var. Flãm nova, não contribuiu na redução da produção de massa seca. Tal comportamento, talvez esteja relacionado principalmente a fatores genéticos, segundo MENGEL e KIRKBY (1987, p. 20).

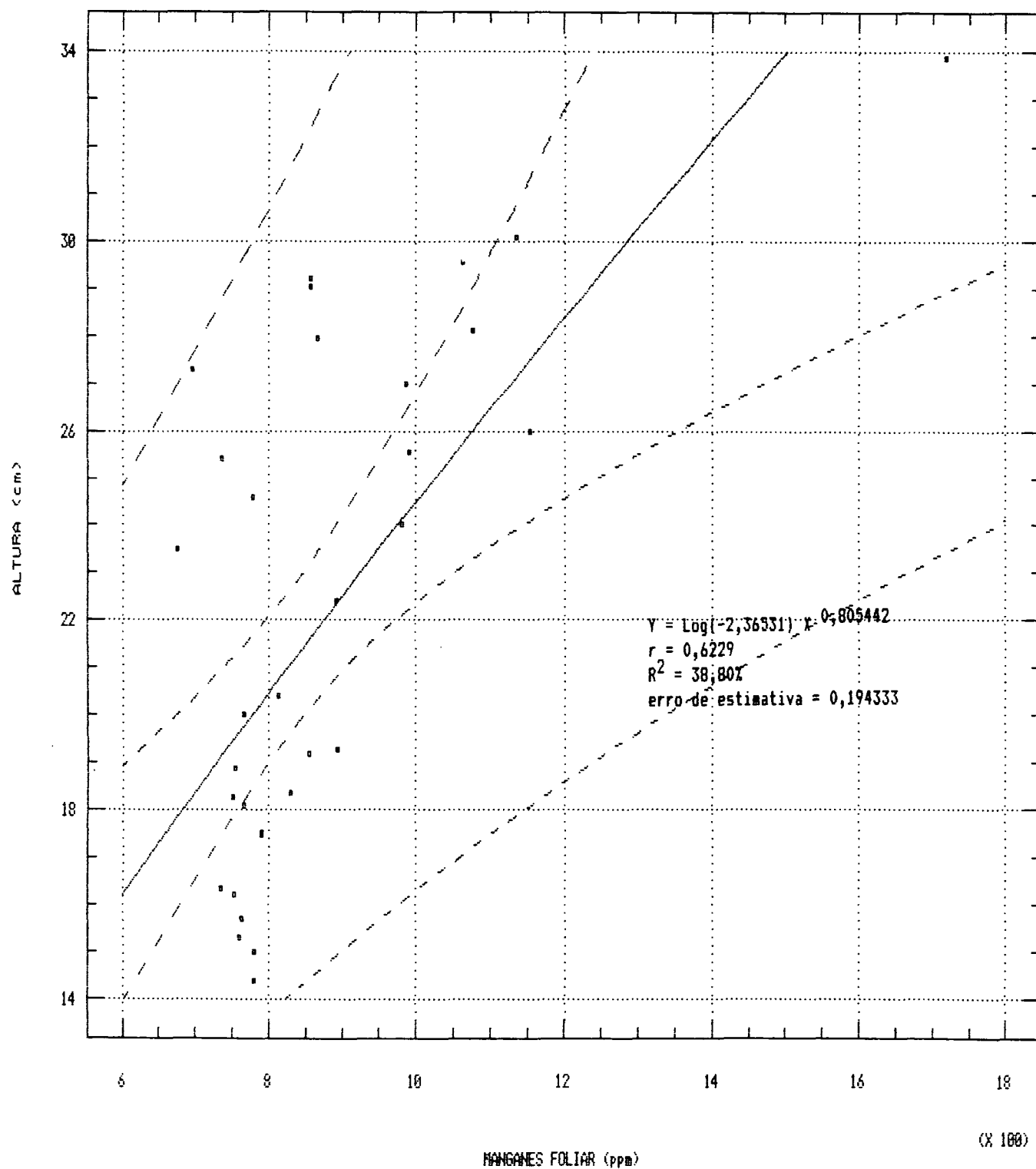
Nas condições deste experimento, as equações de regressão que melhor explicam o comportamento dos dados de altura e de massa seca em função do manganês foliar estão respectivamente representadas nas Figuras 16 e 17, enquanto que as análises da variância destas equações encontram-se respectivamente nos Anexos 6.1 e 6.2.

Faz-se necessário ressaltar que os modelos ajustados não visam determinar a altura ou a produção de massa seca das plantas de aveia preta em função do teor de manganês determinado na análise foliar, mas sim estimar, pois a altura e a produção de massa seca das plantas dependem de diversas outras variáveis, tais como: condições climáticas, condições de manejo da cultura, disponibilidade de água, níveis adequados de macro e micronutrientes.

Observando a análise da variância do modelo multiplicativo ajustado (Anexo 6.1), verifica-se que,

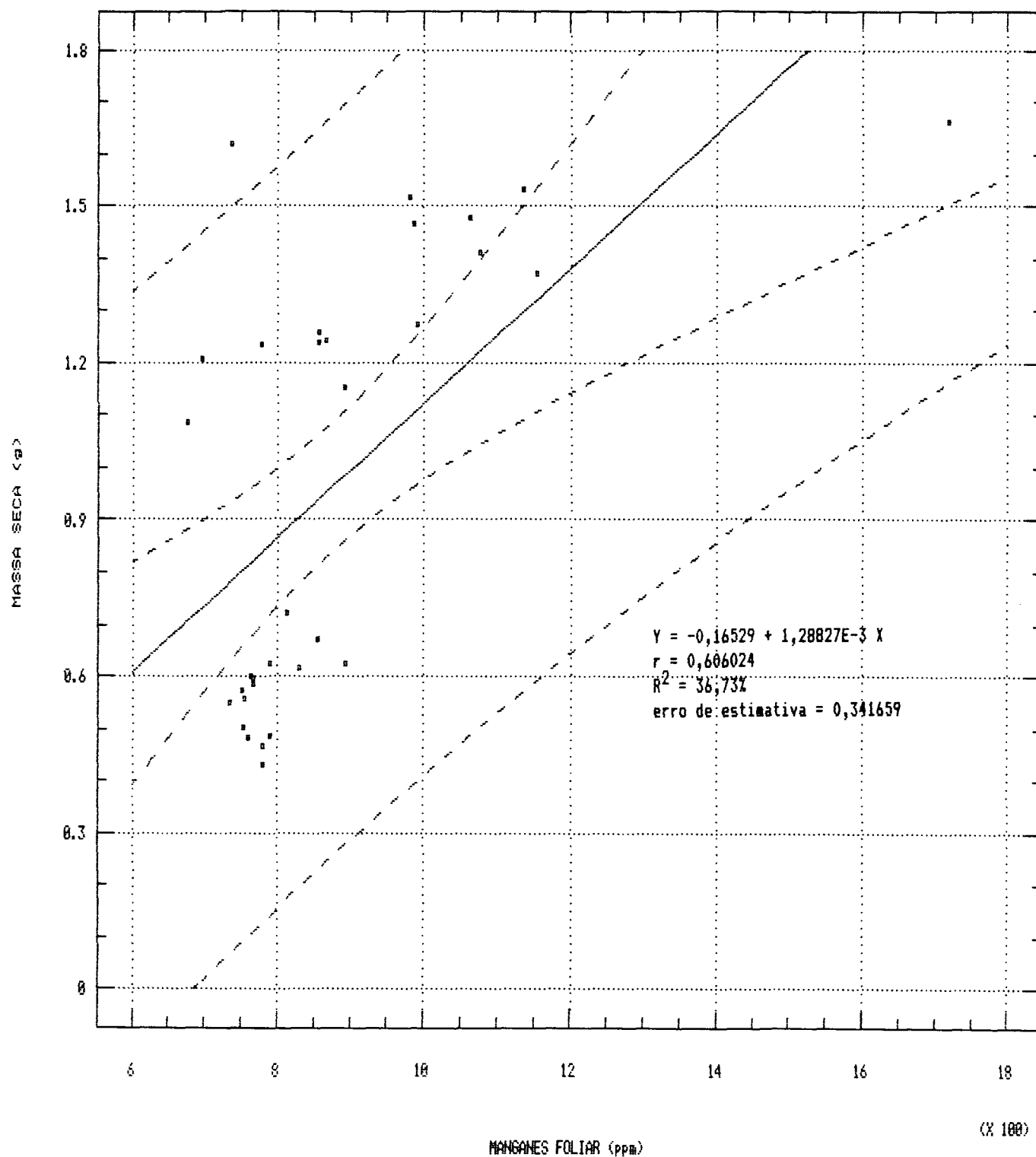
ao nível de 1% de significância, o modelo ajustado representa a relação entre a altura (Y) e o manganês foliar (X). Na Figura 16, constata-se que o modelo ajustado consegue representar 38,80% da relação existente entre a altura e o manganês foliar. A correlação que existe entre estas duas variáveis é de 0,62. Utilizando o modelo ajustado tem-se um erro médio de 0,19.

FIGURA 16 - MODELO MULTIPLICATIVO DE REGRESSÃO AJUSTADO  
PARA AS VARIÁVEIS ALTURA (Y) e MANGANES  
FOLIAR (X).



Com relação ao modelo linear ajustado (Figura 17), este representa a relação entre a massa seca (Y) e o manganês foliar (X). Sendo estatisticamente comprovado pela significância do teste F ao nível de 1% (Anexo 6.2). Analisando a Figura 17, constata-se que o modelo ajustado consegue representar 36,73% da relação existente entre a massa seca e o manganês foliar. A correlação entre estas duas variáveis é de 0,61. Utilizando o modelo ajustado tem-se um erro médio de 0,34.

FIGURA 17 - MODELO LINEAR DE REGRESSÃO AJUSTADO PARA AS  
VARIÁVEIS MASSA SECA (Y) E MANGANES FOLIAR  
(X).





## 5 CONCLUSÕES

Dentro das condições de realização do presente trabalho, os resultados permitem as seguintes conclusões:

- a) As plantas de aveia preta, var. Flãm nova, regadas com solução nutritiva apresentaram maior desenvolvimento e produção de massa seca, do que as plantas regadas com água deionizada;
- b) O substrato que continha finos de xisto macerado foi o que mais contribuiu para que as plantas apresentassem maior desenvolvimento, produção de massa seca e maior teor foliar de manganês, este constatado somente quando regadas com solução nutritiva;
- c) A presença de xisto retortado nos substratos contribuiu para que as plantas de aveia preta, var. Flãm nova, com estágio de crescimento de 47 dias após a semeadura, apresentassem maior teor foliar de molibdênio, quando regadas com água deionizada e maiores teores foliares de ferro e zinco, independente de serem regadas com água deionizada ou solução nutritiva;

d) Os teores de cádmio, chumbo, cobalto, cobre, manganês, molibdênio e níquel, encontrados na massa seca foliar da aveia preta, var. Flãm nova, de todos os tratamentos, excederam aos teores observados em gramineas oriundas de regiões não contaminadas de diversos países.

e) Quanto aos teores foliares de zinco, constatou-se que somente as plantas regadas com solução nutritiva e desenvolvidas no substrato contendo xisto retornado apresentaram teores foliares de zinco superiores aos das gramineas desenvolvidas em áreas não contaminadas de diversos países.

f) Já, os teores foliares de ferro, de todos os tratamentos, não excederam aos teores observados em gramineas oriundas de regiões não contaminadas de diversos países.

g) Os teores de cádmio, chumbo, cobalto, cobre, molibdênio, níquel e zinco, encontrados na massa seca foliar da aveia preta, var. Flãm nova, não atingiram níveis capazes de causar sintomas de toxidez às plantas.

h) Com relação aos teores foliares de cromo encontrados tanto nas plantas de aveia preta, var. Flãm nova, regadas exclusivamente com solução nutritiva e

desenvolvidas nos substratos contendo solo e finos de xisto natural, como nas regadas exclusivamente com água deionizada e desenvolvidas no substrato contendo solo, verificou-se que estes atingiram níveis capazes de causar toxidez às plantas, porém a toxidez do cromo não pode ser confirmada através de sintomas visuais.

i) Já, os teores foliares de manganês, de todos os tratamentos, atingiram níveis capazes de causar sintomas de toxidez às plantas de aveia preta, conclusão esta reforçada pela sintomatologia apresentada.

j) Os teores foliares de cádmio e de molibdênio, encontrados na massa seca foliar da aveia preta, são capazes de causar sintomas de toxidez aos animais. Entretanto, tais teores elevados não se devem exclusivamente a presença dos resíduos da mineração de xisto nos substratos, pois também foram observados ocorrendo em plantas que se desenvolviam nos substratos contendo somente solo, independente das regas administradas. A variedade utilizada pode estar relacionada com a maior absorção destes metais pesados.

l) Somente as plantas de aveia preta, var. Flãm nova, regadas com solução nutritiva e desenvolvidas nos substratos contendo finos de xisto macerado e finos de

xisto natural apresentaram teores foliares de manganês capazes de causar sintomas de toxidez aos animais.

m) Quanto aos teores foliares de chumbo, cobalto, cobre, ferro, níquel e zinco, estes não atingiram níveis capazes de causar sintomas de toxidez aos animais.

## 6 RECOMENDAÇÕES

Tendo em vista que a maioria dos teores foliares de metais pesados analisados, com exceção dos teores foliares de ferro, excederam aos teores observados em gramíneas oriundas de regiões não contaminadas de diversos países e que os teores foliares de cádmio, manganês e molibdênio causam uma preocupação ambiental, não podendo tais teores serem atribuídos exclusivamente a presença dos resíduos da mineração de xisto no substrato, recomenda-se realizar o mesmo experimento utilizando uma outra variedade de aveia preta, sendo realizado análise foliar aos 47 dias de crescimento, após a semeadura, e também em outros estádios de crescimento, visto que o estágio de crescimento influi na concentração de nutrientes das plantas.

Devido ao fato dos teores foliares de cromo encontrados, em alguns tratamentos, terem atingido níveis capazes de causar toxidez as plantas e não ter sido constatado sintomas visuais de toxidez, recomenda-se que se faça um estudo da toxidez deste elemento para a cultura de aveia preta, var. Flãm nova.

## A N E X O S

ANEXO 1 - PROCEDIMENTO ANALITICO DA DIGESTAO TOTAL COM  
NaOH (SUBSTRATO).

Adicionar 50 mg de amostra finamente moída e seca em mufla a 105<sup>o</sup> C em um cadinho de níquel, acrescentar 3 ml de NaOH 10 N. Levá-lo à mufla pré-aquecida (660<sup>o</sup>) durante 5 minutos. Deixar esfriar durante 10 minutos. Adicionar ao cadinho cerca de 10 ml de água deionizada. Aquecê-lo em bico de Bunsen até a solução tornar-se solúvel. Transferir esta solução para um Becker de polietileno (250 ml), contendo magneto. Lavar várias vezes o cadinho com água deionizada, até não haver mais amostra no cadinho. A seguir, adicionar 3 ml de HCl concentrado e agitar a solução com o auxílio do magneto. Transferir esta solução para um balão volumétrico de vidro (200 ml), com o auxílio de um funil de plástico. Lavar várias vezes o Becker e o funil com HCl 2 N. Completar o volume do balão com este ácido. Transferir a solução do balão para um frasco plástico com tampa e armazená-la na geladeira até ser analisados os elementos.

Observação: a solução final deve ser límpida e clara.

Preparo dos reagentes:

1) NaOH 10 N

a) Adicionar 561 mg de NaOH.H<sub>2</sub>O (Merck n. 6466) num balão volumétrico de 1 l e completar o volume

com água deionizada.

ou

- b) Adicionar 400 g NaOH - pastilhas (Merck n. 6498, Labor n. 125) num balão volumétrico de 1 l e completar o volume com água deionizada.

2) Acido clorídrico concentrado

Utilizar HCl concentrado a 37%

3) HCl 2 N

Adicionar 197 ml de HCl concentrado a 37% num balão volumétrico de 1 l e completar o volume com água deionizada.



ANEXO 2 - PROCEDIMENTO ANALITICO DA DIGESTÃO TOTAL COM  
 $\text{HNO}_3$  E  $\text{HClO}_4$  (PLANTA).

Moer o material vegetal até cerca de 0,5 mm. Levá-lo a estufa durante 2 horas a  $70^\circ\text{C}$ . Aguardar o resfriamento no dessecador. Preparar a mistura de ácidos na proporção de 5 partes de  $\text{HNO}_3$  (65% p.a.) para 1 parte de  $\text{HClO}_4$  (70% p.a.). Pesar 500 mg do material vegetal seco, transferir para o tubo de digestão e adicionar 40 ml da mistura de ácidos. Deixar este material em repouso de um dia para o outro. No dia seguinte, pré-aquecer o aparelho até  $200^\circ\text{C}$ , durante 20 minutos. Estando o aparelho pré-aquecido levar o material para aquecimento à  $200^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Cuidar para que a amostra contida no tubo de digestão não seque. A seguir, deixar o material esfriar durante 1 hora. Transferir quantitativamente a solução do tubo de digestão para um balão volumétrico de 100 ml, completar o volume com água deionizada, agitar e transferir esta solução para um frasco plástico previamente etiquetado, com o auxílio de um funil contendo papel de filtro 619 1/4. Analisar os elementos.

ANEXO 3 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA UNIDADE LATOSSOLO  
VERMELHO ESCURO ALICO

Solo	pH em CaCl <sub>2</sub> 0,01 M	Al <sup>3+</sup>	H+Al	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	S	CTC	P	C	V	m
		-----meq/100g-----							ppm		-----%	
LVE	4,4	3,6	7,0	2,3	1,6	0,49	4,35	11,35	6	2,8	38,35	45,25

NOTA: LVE = Latossolo Vermelho Escuro Alico

S = Soma de bases

CTC = Capacidade de troca catiônica

P = Fósforo disponível

C = Carbono orgânico

V = Saturação de bases no solo

m = Saturação em alumínio

ANEXO 4 - RESULTADOS DO TESTE DE BARTLETT PARA AS  
VARIÁVEIS ESTUDADAS.

Variáveis	Teste de Bartlett	
	$\chi^2$	P **
Altura	1,028	0,86
Peso seco	1,019	0,92
Cádmio	1,044	0,77
Chumbo	1,048	0,74
Cobalto	1,304	0,07
Cobre *	1,133	0,35
Cromo	1,115	0,41
Ferro *	1,225	0,15
Manganês *	1,254	0,11
Molibdênio	1,022	0,90
Níquel *	1,270	0,10
Zinco	1,100	0,47

NOTA: \* Parâmetros transformados

$A \cdot X (1-B) + K$ , onde:

a)  $A = 1$ ,  $B = 2$ ,  $K = 0$ , para o ferro e o níquel;

b)  $A = 1$ ,  $B = 3$ ,  $K = 0$ , para o cobre;

c)  $A = 10.000$ ;  $B = 3$ ,  $K = 0$ , para o manganês.

\*\* Valores de  $P \geq 0,05$  indicam homogeneidade entre as variâncias dos tratamentos, ao nível de 5% de probabilidade.

## ANEXO 5

RESULTADO DA ANÁLISE DA VARIÂNCIA DAS VARIÁVEIS, CUJO TESTE  
BARTLETT REVELOU HOMOGENEIDADE DAS VARIÂNCIAS, BEM COMO SEUS  
COEFICIENTES DE VARIAÇÃO E MÉDIAS GERAIS.

## ANEXO 5.1 - ALTURA

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
BLOCO	3	3,6124103		
SOLUÇÃO	1	729,5245119	176,2414**	0,00001
SUBSTRATO	3	23,0826118	5,5764**	0,00586
SUB. * SOL.	3	3,8208129	0,9230ns	0,55113
RESÍDUO	21	4,1393478		

C.V. = 9,12 %

MÉDIA GERAL = 22.32 cm

NOTA: ns: Diferenças não significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de F

\*\* : Diferenças significativas ao nível de 1% de probabilidade pelo teste de F

## ANEXO 5.2 - MASSA SECA

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
BLOCO	3	0,0109824		
SOLUÇÃO	1	5,0022844	410,3665**	0,00001
SUBSTRATO	3	0,0672096	5,5136**	0,00614
SUB. * SOL.	3	0,0139124	1,1413ns	0,35580
RESÍDUO	21	0,0121898		

C.V. = 11,46 %

MÉDIA GERAL = 0,96 g

NOTA: ns: Diferenças não significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de F

\*\* : Diferenças significativas ao nível de 1% de probabilidade pelo teste de F

## ANEXO 5.3 - CADMIO

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
BLOCO	3	0,1197031		
SOLUÇÃO	1	0,0318781	0,0542ns	0,81281
SUBSTRATO	3	0,1157115	0,1967ns	0,89731
SUB. * SOL.	3	0,3786281	0,6436ns	0,59879
RESÍDUO	21	0,5882650		

C.V. = 34,18 %

MÉDIA GERAL = 2,24 ppm

NOTA: ns: Diferenças não significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de F

## ANEXO 5.4 - CHUMBO

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
BLOCO	3	2,0568279		
SOLUÇÃO	1	1,6698781	0,6752ns	0,57441
SUBSTRATO	3	2,5488949	1,0306ns	0,40045
SUB. * SOL.	3	2,3218112	0,9388ns	0,55853
RESIDUO	21	2,4731804		

C.V. = 31,51 %

MÉDIA GERAL = 4,99 ppm

NOTA: ns: Diferenças não significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de F

## ANEXO 5.5 - COBALTO

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
BLOCO	3	0,3481280		
SOLUÇÃO	1	1,2285282	1,5400ns	0,22651
SUBSTRATO	3	1,0969114	1,3750ns	0,27729
SUB. * SOL.	3	0,7269531	0,9112ns	0,54551
RESIDUO	21	0,7977686		

C.V. = 26,48 %

MÉDIA GERAL = 3,38 ppm

NOTA: ns: Diferenças não significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de F

## ANEXO 5.6 - COBRE

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
BLOCO	3	0,0000005		
SOLUÇÃO	1	0,0000000	0,0077ns	0,92820
SUBSTRATO	3	0,0000176	9,8284**	0,00049
SUB. * SOL.	3	0,0000010	0,5786ns	0,63905
RESIDUO	21	0,0000018		

C.V. = 22,37 %

MÉDIA GERAL = 13,16 ppm

NOTA: ns: Diferenças não significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de F

\*\* : Diferenças significativas ao nível de 1% de probabilidade pelo teste de F

## ANEXO 5.7 - CROMO

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
BLOCO	3	0,7662583		
SOLUÇÃO	1	2,8799998	2,8622ns	0,08650
SUBSTRATO	3	2,6982085	2,6815ns	0,05472
SUB. * SOL.	3	0,3707084	0,3684ns	0,75240
RESIDUO	19	1,0062250		

C.V. = 26,88 %

MÉDIA GERAL = 3,55 ppm

NOTA: ns: Diferenças não significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de F

## ANEXO 5.8 - FERRO

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
BLOCO	3	0,0000016		
SOLUÇÃO	1	0,0000009	1,0680ns	0,31410
SUBSTRATO	3	0,0000064	7,2725**	0,00189
SUB. * SOL.	3	0,0000014	1,5520ns	0,22986
RESIDUO	21	0,0000009		

C.V. = 21,97 %

MÉDIA GERAL = 243,61 ppm

NOTA: ns: Diferenças não significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de F

\*\* : Diferenças significativas ao nível de 1% de probabilidade pelo teste de F

## ANEXO 5.9 - MANGANES

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
BLOCO	3	0,0000044		
SOLUÇÃO	1	0,0001249	58,9917**	0,00001
SUBSTRATO	3	0,0000788	37,2253**	0,00001
SUB. * SOL.	3	0,0000427	20,1883**	0,00002
RESIDUO	21	0,0000021		

C.V. = 10,16 %

MÉDIA GERAL = 867,32 ppm

NOTA: \*\*: Diferenças significativas ao nível de 1% de probabilidade pelo teste de F

## ANEXO 5.10 - MOLIBDÊNIO

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
BLOCO	3	0,0318167		
SOLUÇÃO	1	5,0244495	11,9218**	0,00267
SUBSTRATO	3	7,0603657	16,7526**	0,00005
SUB. * SOL.	3	1,6372325	3,8848*	0,02320
RESÍDUO	21	0,4214500		

C.V. = 5,59 %

MÉDIA GERAL = 11,60 ppm

NOTA: \* : Diferenças significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de F

\*\* : Diferenças significativas ao nível de 1% de probabilidade pelo teste de F

## ANEXO 5.11 - NIQUEL

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
BLOCO	3	0,0017711		
SOLUÇÃO	1	0,0049288	1,4157ns	0,24611
SUBSTRATO	3	0,0090897	2,6108ns	0,07742
SUB. * SOL.	3	0,0024338	0,6991ns	0,56595
RESÍDUO	21	0,0034815		

C.V. = 27,16 %

MÉDIA GERAL = 4,72 ppm

NOTA: ns: Diferenças não significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de F

## ANEXO 5.12 - ZINCO

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
BLOCO	3	6,7503003		
SOLUÇÃO	1	610,1398408	33,8771**	0,00005
SUBSTRATO	3	559,7625006	31,0800**	0,00001
SUB. * SOL.	3	68,2217238	3,7879*	0,02530
RESÍDUO	21	18,0103765		

C.V. = 12,84 %

MÉDIA GERAL = 33,04 ppm

NOTA: \* : Diferenças significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de F

\*\* : Diferenças significativas ao nível de 1% de probabilidade pelo teste de F



## ANEXO 6

RESULTADO DA ANALISE DA VARIANCIA DOS MODELOS DE REGRESSAO  
AJUSTADOS.

ANEXO 6.1 - MODELO MULTIPLICATIVO:  $Y = \text{Log}(-2,36531)x^{0,805442}$   
 onde: Y = altura;  
 X = manganês foliar.

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
MODELO	1	0,718299	19,0200**	0,00014
RESIDUO	30	0,037765		

NOTA: \*\*: Diferenças significativas ao nível de 1% de probabilidade pelo teste de F

ANEXO 6.2 - MODELO LINEAR:  $Y = -0,165329 + 1,28827E-3 X$   
 onde: Y = massa seca;  
 X = manganês foliar.

CAUSAS DA VARIAÇÃO	G.L.	Q.M.	F	FORB.>F
MODELO	1	2,032658	17,4132**	0,00024
RESIDUO	30	0,116731		

NOTA: \*\*: Diferenças significativas ao nível de 1% de probabilidade pelo teste de F

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ALEGRE, H.K.P. Programa de reabilitação de áreas degradadas pela mineração do xisto - SMS - PR. São Mateus do Sul : PETROBRAS - Superintendência da Industrialização do Xisto, 1992. p. 1-9.
2. AMBERGER, A. Pflanzenernährung: ökologische und physiologische Grundlagen Dynamik und Stoffwechsel der Nährelement. 3. Aufl. Stuttgart : Ulmer, 1988. 246 p.
3. ANTONOVICS, J.; BRADSHAW, A.D.; TURNER, R.G. Heavy metal tolerance in plants. *Adv. in Ecol. Res.*, London, v. 7, p. 1-85, 1971.
4. BAUMEISTER, W.; ERNST, W. Mineralstoffe und Pflanzenwachstum. 3. Aufl. New York : G. Fischer, 1978. 416 p.
5. BIGARELLA, J.J. Geologia da Formação Irati. In: SIMPOSIO SOBRE CIENCIA E TECNOLOGIA DO XISTO (1971 : Curitiba). Conferências... Rio de Janeiro: [s.n.], 1971. p. 1-82.
6. BLUM, W.E.H.; SPIEGEL, M.; WENZEL, W.W. Bodenzustandsinventur: Konzeption, Durchführung und Bewertung. Wien : Arbeitsgruppe Bodenzustandsinventur der österreichischen Bodenkundlichen Gessellschaft, 1989. 95 p.
7. BOKEN, E. Nutrient concentration curves for oats and barley at different times of the period of growth. *Plant Soil*, The Hague, v. 31, n. 2, p. 311-320, Oct. 1969.
8. BURDICK, M.D. SCS and the oil shale program. *Soil Conserv.*, v. 40, n. 1, p. 4-6, 18, Aug. 1974.
9. CRITÉRIOS para distinção de classes de solos e de fases de unidades de mapeamento: normas em uso pelo SNLCS. Documentos. EMBRAPA. SNLCS, Rio de Janeiro, n. 11, p. 1-67, nov. 1988.
10. DAVIS, G. Oil shale. In: RECLAMATION of drastically disturbed lands. Madison : American Society of Agronomy, 1978. p. 609-618.
11. DEKOCK, P.C. Heavy metal toxicity and iron

- chlorosis. **Ann. Bot.**, London, v. 20, n. 77, p. 133-141, Jan. 1956.
12. DERPSCH, R.; CALEGARI, A. Guia de plantas para adubação verde de inverno. **Documentos. IAPAR**, Londrina, n. 9, p. 1-96, maio 1985.
  13. DOWDY, R.H.; VOLK, V.V. Movement of heavy metals in soils. **SSSA (Soil Sci. Soc. Am.) Spec. Publ. Ser.**, Madison, n. 11, p. 229-240, 1984.
  14. EDELBAUER, A. Traubenertrag und Mineralstoffgehalt von Blättern einjähriger Triebe, sowie der Frostanfälligkeit der Knospen von *Vitis vinifera*, L. bei verschiedenen  $Cl^-$  und  $SO_4^{--}$  Relation. **Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.**, Weinheim, v. 141, p. 83-94, 1978.
  15. EMBRAPA/SNLCS. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Paraná**. Curitiba : SUDESUL/IAPAR, 1984. 2 v. (Boletim Técnico EMBRAPA SNLCS; 57)
  16. ENCONTRO TÉCNICO SOBRE REABILITAÇÃO DE ÁREA MINERADA DE XISTO (2 : 1988 : São Mateus do Sul). **A industrialização do xisto**. São Mateus do Sul: PETROBRAS. Superintendência da Industrialização do Xisto, 1988. 10 f.
  17. EPSTEIN, E. Os componentes inorgânicos das plantas. In: \_\_\_\_\_. **Nutrição mineral das plantas: princípios e perspectivas**. Rio de Janeiro : Ed. USP, 1975, p. 43-69.
  18. \_\_\_\_\_. Aspectos ecológicos da nutrição de plantas. In: \_\_\_\_\_. **Nutrição mineral das plantas: princípios e perspectivas**. Rio de Janeiro : Ed. USP, 1975. p. 286-324.
  19. FINK, A. Manganbedarf des Hafes in verschiedenen Wachstumsstadien. **Plant Soil**, The Hague, v. 7, p. 389-396, 1956.
  20. FLOSS, E.L. Situação da cultura da aveia no Brasil. **Lav. Arrozeira**, Porto Alegre, v. 40, n. 372, p. 21-22, 33-37, maio/jun. 1987.
  21. FORRAGEIRAS, uma opção para recuperar solos degradados. **Gazeta do Povo**, Curitiba, 29 out. 1992.
  22. FRANSWAY, D.F.; WAGNET, R.J. Salt release and movement in processed oil shale. **J. Environ. Qual.**, Madison, v. 10, n. 1, p. 107-113, Jan./Mar. 1981.

23. FRUCHTER, J.S. et al. Elemental partitioning in an aboveground oil shale retort pilot plant. *Environ. Sci. & Technol.*, Washington, v. 14, n. 11, p. 1374-1381, Nov. 1980.
24. GALLO, J.R.; HIROCE, R.; BATAGLIA, O.C. Levantamento de cafezais do Estado de São Paulo pela análise química foliar. *Bragantia*, Campinas, v. 29, n. 22, p. 237-247, jul. 1970.
25. GARLAND, T.R.; ZACHARA, J.M.; WILDUNG, R.E. A case study of the effects of oil shale operations on surface and groundwater quality: II. Major inorganic ions. *J. Environ. Qual.*, Madison, v. 17, n. 4, p. 660-666, Apr./June 1988.
26. GERRITSE R.G. et al. Uptake of heavy metals by crops in relation to their concentration in the soil solution. *Plant Soil*, The Hague, v. 75, n. 3, p. 393-404, 1983.
27. GERRITSE, R.G.; VAN DRIEL, W. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils. *J. Environ. Qual.*, Madison, v. 13, n. 2, p. 197-204, 1984.
28. GOY, S.; ROOS, O. Über den Ausbau der elektrometrischen Bodentitration zu einer Methode für die genaue Bestimmung des Kalkbedarfs unter Berücksichtigung des physikalischen Bodenzustandes. In: *BODENKUNDE und Pflanzenernährung*. Berlin : VCR, 1937. v. 2, p. 166-178.
29. GRATT, L.B. Risk analysis of hazardous materials in oil shale. *J. Hazard. Mater.*, Amsterdam, v. 10, n. 2-3, p. 317-334, July 1985.
30. GOMES, F. P. *Curso de estatística experimental*. 13. ed. Piracicaba : Nobel, 1990. 467 p.
31. HUNTER, J.G.; VERGANO, O. Trace element toxicities in oats. *Ann. Appl. Biol.*, Wellesbourne, v.40, p. 761-777, 1953.
32. JARDIM, W. de F. Metais pesados, um dano irreparável. *Rev. Bras. Tecnol.*, Brasília, v. 14, n. 2, p. 41-45, mar./abr. 1983.
33. JUSCAFRESA, B. *Forragens: fertilização, características, valor nutritivo*. Barcelona : AEDOS, 1982. 201 p.

34. KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** 3 ed. Boca Raton : CRC, 1985. 315 p.
35. KILKELLY, M.L.; LINDSAY, W.L. Selected trace elements in plants grown on retorted oil shale. **J. Environ. Qual.**, Madison, v. 11, n. 3, p. 422-427, July/Sept. 1982.
36. KÖSTER, H.M. **Die chemische Silikatanalyse: spektralphotometrische, flammenspektrometrische und Analysenmethoden.** New York : Berlin Heidelberg, 1979. v. 2, p. 26-37.
37. LINDSAY, W. **Chemical equilibria in soil.** New York : J. Wiley, 1979, 449 p.
38. MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas.** São Paulo : Ed. Agronômica Ceres, 1980. 215 p.
39. MALAVOLTA, E.; KLIEMANN, H.J. **Desordens nutricionais no cerrado.** Piracicaba : POTAFOS, 1985. 136 p.
40. MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S. A. de. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações.** Piracicaba : POTAFOS, 1989. 201 p.
41. MALAVOLTA, E.; BOARETTO, A.E.; PAULINO, V.T. Micronutrientes: uma visão geral. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. (Ed.). **Micronutrientes na agricultura.** Piracicaba : POTAFOS, 1991. p. 1-33.
42. McDOWELL, L.R.; CONRAD, J.H.; HEMBRY, F.G. **Minerals for grazing ruminants in tropical regions.** 2. ed. Gainesville : University of Florida, Animal Science Departament, 1933. 77 p.
43. MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. **Principles of plant nutrition.** 4th. ed. Bern : International Potash Institute, 1987. 687 p.
44. MONEGAT, C. **Plantas de cobertura do solo: características e manejo em pequenas propriedades.** Chapecó : C. Monegat, 1991. 337 p.
45. MUTATKAR, V.K.; PRITCHETT, W.L. Effects of added aluminium on some soil microbial processes and the growth of oats (*Avena sativa*) in Arredondo fine sand. **Soil Sci.**, Baltimore, v. 103, n. 1, p. 39-46, Jan. 1967.

46. NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Subcommittee on Mineral Toxicity in Animals. **Mineral tolerance of domestic animals.** Washington, D.C. : National Academy of Sciences, 1980. 534 p.
47. NEIVA, J. **Fontes alternativas de energia: conservação de energia, carvão vegetal, álcool etílico, xisto.** 2 ed. atual. e ampl., Rio de Janeiro : Maity Comunicação, 1987. p. 105-137.
48. NYBORG, M. Sensitivity to manganese deficiency of different cultivars of wheat, oats and barley. **Can. J. Plant Sci.**, Ottawa, v. 50, p. 198-200, Mar. 1970.
49. OLEJNIK, J.; BRAGAGNOLO, N.; BUBLITZ, U. **Análises de solo: tabela para transformação de resultados analíticos e interpretação de resultados.** 2. ed. rev. e atual. Curitiba : EMATER, 1989. 27 p.
50. OLSEN, S.R. Interacciones de los micronutrientes. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. **Micronutrientes en agricultura.** México : AGT, 1983. p. 267-290.
51. PASSOW, H.; ROTHSTEIN, A.; CLARKSON, T.W. The general pharmacology of the heavy metals. **Pharmac. Rev.**, Baltimore, v. 13, p. 185-244, 1961.
52. PATTERSON, J.H.; DALE, L.S.; CHAPMAN, J.F. Trace element partitioning during the retorting of Condor and Rundle oil shales. **Environ. Sci. & Technol.**, Washington, v. 22, n. 5, p. 532-537, May. 1988.
53. PETROBRAS. Superintendência da Industrialização do Xisto. **Aproveitamento dos produtos e subprodutos do xisto.** São Mateus do Sul, [19--]. n.p.
54. \_\_\_\_\_. Superintendência da Industrialização do Xisto. **A PETROBRAS e a industrialização do xisto.** São Mateus do Sul, 1987. p. 1-20.
55. \_\_\_\_\_. **Industrialização do xisto no Brasil.** Rio de Janeiro, 1989. n. p.
56. PORTO, M.L. Vegetação metalófila e o desenvolvimento do setor mineral. In: Simpósio do Trópico Úmido, 1., 1986. Belém. **Anais.** Belém : EMBRAPA/CPATU, 1986. v. 2, p. 171-183.
57. PREVEDELLO, B.M.S. (Coord.) **Quantificação de metais pesados em solos e plantas: relatório**

- final. Curitiba : FUPEF/PETROBRAS, 1989. 40 f.
58. PRICE, N.O.; MOSCHLER, W.W. Residual lime effect in soils on certain mineral elements in barley, fescue, and oats. **J. Agric. Food. Chem.**, Washington, DC, v. 18, n. 1, p. 5-8, Jan./Fev. 1970.
  59. PRIMAVESI, A. **Manejo ecológico do solo: a agricultura em regiões tropicais**. 8. ed. São Paulo : Nobel, 1985. 541 p.
  60. PRIEN, C. Current developments in world oil shale technology. In: SIMPOSIO SOBRE CIENCIA E TECNOLOGIA DO XISTO (1971 : Curitiba). **Conferências...** Rio de Janeiro: [s.n], 1971. p. 1-41.
  61. PUPO, N.I.H. **Manual de pastagens e forrageiras: formação, conservação, utilização**. Campinas : Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1979. 343 p.
  62. RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. São Paulo : Ed. Agronômica Ceres, 1991. 343 p.
  63. REDDY, K.J.; LINDSAY, W. L. The solubility relationships of calcium and magnesium minerals in processed oil shales. **J. Environ. Qual.**, Madison, v. 15, n. 1, p. 1-4, Jan./Mar. 1986.
  64. \_\_\_\_\_. Availability and plant uptake of trace elements from recarbonated retorted shale. **J. Environ. Qual.**, Madison, v. 16, n. 2, p. 168-171, 1987.
  65. REDDY, K.J.; HASFURTHER, V.R. Solubility and release of fluorine and molybdenum from oil shale solid wastes. **Water Res.**, Oxford, v. 23, n. 7, p. 833-836, 1989.
  66. REDENTE, E.F.; MOUNT, C.B.; RUZZO, W.J. Vegetation composition and production as affected by soil thickness over retorted oil shale. **Reclam. & Reveg. Res.**, Amsterdam, v. 1, n. 2, p. 109-122, 1982.
  67. ROSA, I.V. Micronutrientes no animal. Funções no metabolismo e conseqüências de carências e excessos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. (Ed.). **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS, 1991. p. 35-64.
  68. SANTOS, H.P. dos. Rotação de culturas e culturas alternativas de inverno no sistema de manejo



- conservacionista. **Documento. EMBRAPA. CNPT, Passa Fundo, n. 1, p.21-30, 1991.**
69. SANTOS, O.S. Molibdênio. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. (Ed.). **Micronutrientes na agricultura.** Piracicaba : POTAFOS, 1991. p. 191-217.
  70. SARRUGE, J.R. Elementos não essenciais. In: MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo.** São Paulo : Ed. Agronômica Ceres, 1976. p. 453-511.
  71. SCHWAB, A.P.; LINDSAY, W.L.; SMITH, P.J. Elemental contents of plants growing on soil-covered retorted shale. **J. Environ. Qual.**, Madison, v. 12, n. 3, p. 301-304, 1983.
  72. SOUSA, J.C. de et al. Inter-relações entre minerais no solo, forrageiras e tecido animal. 2. Cobre e molibdênio. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v. 15, n. 3, p. 335-341, jul. 1980.
  73. \_\_\_\_\_. Inter-relações entre minerais no solo, plantas forrageiras e tecido animal no norte de Mato Grosso. 4. Zinco, magnésio, sódio e potássio. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v. 17, n. 1, p. 11-20, jan. 1982.
  74. SOUZA, M.L.P. et al. Levantamentos de solos e aptidão das áreas de mineração - Blocos I, II e III (1.700 ha) da Petrobrás - São Mateus do Sul - Paraná. Curitiba : FUPEF, 1988. 137 p.
  75. SOUZA, E.C.A. de; FERREIRA, M.E. Zinco. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. (Ed.). **Micronutrientes na agricultura.** Piracicaba : POTAFOS, 1991. p. 219 - 242.
  76. STARK, J.M.; REDENTE, E.F. Trace element and salt movement in retorted oil shale disposal sites. **J. Environ. Qual.**, Madison, v. 15, n. 13, p. 282-288, 1986.
  77. \_\_\_\_\_. Plant uptake and cycling of trace elements on retorted oil shale disposal piles. **J. Environ. Qual.**, Madison, v. 19, p. 495-501, July/Sept. 1990.
  78. STEEL, R.G.D.; TORRIE, J.H. **Principles and procedures of statistics.** New York : McGraw-Hill, 1960. 481 p.
  79. STEVENSON, F. J. Organic matter reactions involving metal ions in soil. In: \_\_\_\_\_. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions.** New

York : J. Willey, 1982. p. 337-354.

80. TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON, J.D. **Soil fertility and fertilizers**. 4th ed. New York : Macmillan, 1985. 745 p.
81. TURNER, R.G. Heavy metal tolerance in plants. In: RORISON, I.H. **Ecological aspects of the mineral nutrition of plants**. Oxford : Blackwell Scientific, 1969. p. 399-410.
82. VERGANO, O.; HUNTER, J. G. Nickel and cobalt toxicities in oat plants. **Ann. Bot.**, London, v. 17, n. 66, p.317-328, Apr. 1952.
83. WARD, G.M. Molybdenum toxicity and hypocuprosis in ruminants: a review. **J. Anim. Sci.**, Champaing, v. 46, n. 4, p. 1.078 - 1.085, 1978.